

THESE

présentée devant l'UNIVERSITE de NANTES

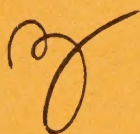
pour obtenir le grade de

DOCTEUR - INGENIEUR

par

Daniel ROPTIN

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE



ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EMISSION ELECTRONIQUE SECONDAIRE
DE L'ALUMINIUM ET DE L'ARGENT

Soutenue le 4 décembre 1975 devant la Commission d'Examen

M. CAILLER Président

Melle OFFRET
MM. KELLER
ABERDAM
MINN

} Examineurs

M. PILLON Membre invité

THESE

présentée devant l'UNIVERSITE de NANTES

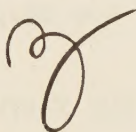
pour obtenir le grade de

DOCTEUR - INGENIEUR

par

Daniel ROPTIN

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE



ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EMISSION ELECTRONIQUE SECONDAIRE
DE L'ALUMINIUM ET DE L'ARGENT

Soutenue le 4 décembre 1975 devant la Commission d'Examen

M. CAILLER Président

Melle OFFRET	} Examineurs
MM. KELLER	
ABERDAM	
MINN	

M. PILLON Membre invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555012_0006

S O M M A I R E

INTRODUCTION -	1
<u>Chapitre 1</u> - GENERALITES SUR L'EMISSION ELECTRONIQUE SECONDAIRE	3
1.1 - L'émission électronique secondaire	3
1.2 - Observations expérimentales	4
1.3 - Théories de l'E.E.S.	7
1.4 - La spectroscopie Auger	9
<u>Chapitre 2</u> - DISPOSITIF EXPERIMENTAL	13
2.1 - Groupe ultravide	13
2.2 - Manipulateur porte-échantillon	13
2.3 - Rampe d'introduction d'argon et canon à ions	13
2.4 - Spectroscopie Auger	16
<u>Chapitre 3</u> - ETUDE CRITIQUE DU SYSTEME D'ANALYSE	19
3.1 - Phénomènes perturbateurs	19
3.2 - Dépôt de carbone sur les grilles	19
3.3 - Etude des pics parasites seuls	21
3.4 - Modulation appliquée sur la cible	24
<u>Chapitre 4</u> - LES RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR L'ALUMINIUM ET LEUR INTERPRETATION	27
4.1 - Etude de l'échantillon au cours du nettoyage	27
4.2 - Spectres Auger	33
4.3 - Pertes caractéristiques	40
4.4 - Distributions énergétiques	46
4.5 - Rendements	62
<u>Chapitre 5</u> - LES RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR L'ARGENT ET LEUR INTERPRETATION	69
5.1 - Etude de l'échantillon au cours du nettoyage	69
5.2 - Spectres Auger	74
5.3 - Pertes caractéristiques	77
5.4 - Distributions énergétiques	81
5.5 - Rendements	86
CONCLUSION -	91
BIBLIOGRAPHIE -	93

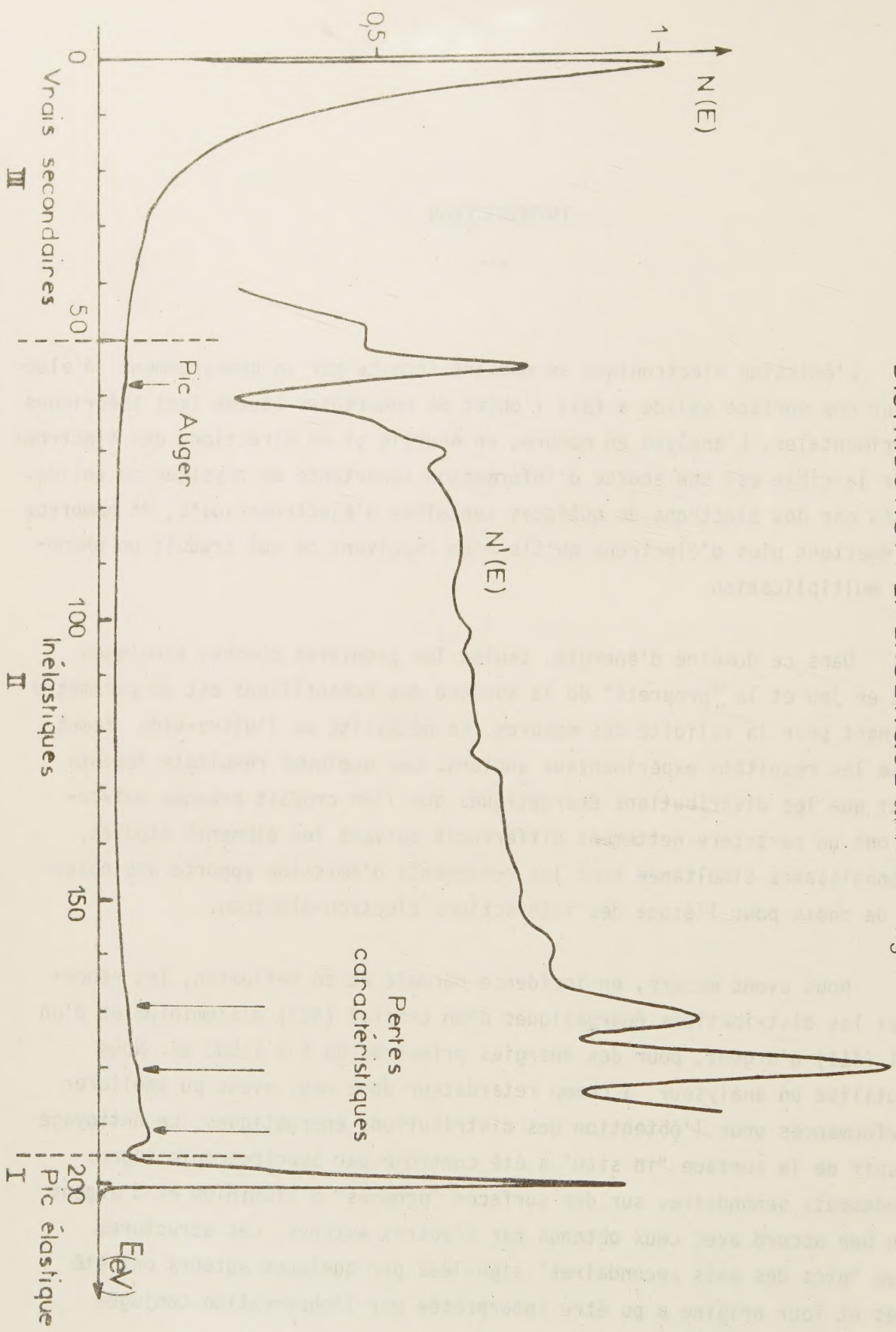
INTRODUCTION

L'émission électronique secondaire induite par un bombardement d'électrons sur une surface solide a fait l'objet de nombreuses études tant théoriques qu'expérimentales. L'analyse en nombre, en énergie et en direction, des électrons émis par la cible est une source d'information importante en physique du solide. Bombardés par des électrons de quelques centaines d'électrons-volts, de nombreux métaux émettent plus d'électrons qu'ils n'en reçoivent ce qui traduit un phénomène de multiplication.

Dans ce domaine d'énergie, seules les premières couches atomiques entrent en jeu et la "propreté" de la surface des échantillons est un paramètre déterminant pour la validité des mesures. La nécessité de l'ultra-vide remet en cause les résultats expérimentaux anciens. Les quelques résultats récents montrent que les distributions énergétiques que l'on croyait presque universelles ont un caractère nettement différencié suivant les éléments étudiés. Leur connaissance simultanée avec les rendements d'émission apporte des observables de choix pour l'étude des interactions électron-électron.

Nous avons mesuré, en incidence normale et en réflexion, les rendements et les distributions énergétiques d'un cristal (421) d'aluminium et d'un cristal (411) d'argent, pour des énergies primaires de 5 à 1 500 eV. Nous avons utilisé un analyseur à champ retardateur dont nous avons pu améliorer les performances pour l'obtention des distributions énergétiques. Le nettoyage progressif de la surface "in situ" a été contrôlé par Spectroscopie Auger. Les rendements secondaires sur des surfaces "propres" d'aluminium et d'argent sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs. Les structures dans les "pics des vais secondaires" signalées par quelques auteurs ont été étudiées et leur origine a pu être interprétée par l'observation conjuguée des "spectres de pertes caractéristiques".

DISTRIBUTION ENERGÉTIQUE Cu(III) bz1 fig. 1



Chapitre 1

GENERALITES SUR L'EMISSION ELECTRONIQUE SECONDAIRE

1.1 - L'EMISSION ELECTRONIQUE SECONDAIRE -

1.1.1 - Définition

Les électrons émis (secondaires) par une surface soumise à un bombardement d'électrons (primaires) d'énergie E_p ont une distribution en énergie dont l'allure générale est donné Fig. 1.

On y distingue, suivant leur énergie, trois catégories d'électrons :

- Le pic I correspond aux électrons ayant une énergie E_p égale à celle des électrons du faisceau primaire. Il est constitué des électrons primaires, réfléchis (E.P.R.) élastiquement ou quasi-élastiquement qui en subissent une diffraction de Bragg. Ils sont utilisés en diffraction d'électrons lents (D.E.L.) pour la détermination des structures superficielles.

- Dans la zone II se trouvent les électrons primaires "rétrodiffusés" ou réfléchis inélastiquement (E.R.I.). Près du pic élastique I peuvent apparaître des pics de "pertes caractéristiques" correspondant à des électrons primaires qui ont subi des pertes discrètes d'énergie (pertes par ionisation, transitions interbandes ou excitations de plasmons de volume et de surface). Si l'on fait varier l'énergie des électrons primaires, ces pics gardent par rapport au pic élastique (I) un écart constant. Dans cette région II et à des énergies fixes indépendantes de l'énergie des électrons primaires peuvent apparaître les pics Auger. Leur observation est beaucoup plus nette sur la courbe dérivée $\frac{dN(E)}{dt}$.

- Dans la zone III se trouvent les électrons Secondaires "vrais" (E.S.) dont l'énergie est comprise entre zéro et quelques dizaines d'électrons volts. En fait, il n'existe aucune séparation de principe entre les domaines II et III si ce n'est une question d'importance numérique. En pratique on a fixé, de façon arbitraire cette frontière à 50 eV. Pourtant les observations expérimentales récentes montrent qu'une valeur de l'ordre d'une vingtaine ou une

trentaine d'électrons-volts marquerait mieux la limite "physique" séparant les deux domaines.

A partir de cette ventilation des électrons émis par la cible, on peut définir les rendements de l'émission électronique secondaire :

$$\tau = \frac{\int_0^{E_p} N(E) dE}{n_p} \quad \delta = \frac{\int_0^{50} N(E) dE}{n_p} \quad \eta = \frac{\int_{50}^{E_p} N(E) dE}{n_p}$$

$$(\sigma = \delta + \eta)$$

- n_p est le nombre d'électrons primaires bombardant la cible par unité de temps.
- $N(E)dE$ le nombre d'électrons émis par la cible par unité de temps, avec une énergie comprise entre E et $(E + dE)$.
- σ est le rendement secondaire total
- η le coefficient de rétrodiffusion
- δ le rendement secondaire vrai

Certains auteurs [1,2] ont pu, aussi, séparer expérimentalement dans δ la contribution δ_0 de électrons secondaires émis par les électrons primaires et la contribution $\delta_1 = S\eta$ des secondaires émis par les électrons rétrodiffusés. S est l'efficacité des rétrodiffusés et $\delta = \delta_0 + \delta_1$.

1.2 - OBSERVATIONS EXPERIMENTALES DE L'E.E.S. -

1.2.1 - Grandeurs globales

Les courbes $\sigma = f(E_p)$ ont pour la plupart des éléments la même forme générale. Elles présentent un maximum $\sigma_{\max}$ pour une énergie primaire $E_{p \max}$. Pour les métaux et semi-conducteurs :

$$0,8 < \sigma_{\max} < 1,8 \quad \text{et} \quad 200 \text{ eV} < E_{p \max} < 800 \text{ eV}$$

La forme de ces courbes peut s'expliquer qualitativement.

Pour $E_p < E_{p \max}$ le domaine d'excitation des électrons secondaires est plus petit que leur domaine de libération et croît ainsi que σ avec E_p . Pour $E_p > E_{p \max}$, le domaine d'excitation est devenu plus grand que le domaine de libération, les électrons secondaires sont créés de plus en plus profondément dans le solide, le nombre d'électrons secondaires créés dans le domaine de libération est de plus en plus faible et σ décroît quand E_p augmente. Le maximum de σ est atteint quand les deux domaines de création et de libération sont confondus.

Les rendements σ et η en fonction de l'énergie primaire ont été étudiés pour un grand nombre d'éléments [3]. Cependant pour des énergies primaires inférieures à 1 keV, l'oxydation ou la présence d'impuretés influe fortement sur ces grandeurs [4][5], c'est pourquoi la nature de la surface doit être contrôlée soigneusement afin de s'assurer que l'on obtient bien les valeurs caractéristiques d'un élément. Dans les mesures que nous présentons ici nous avons accordé une toute particulière attention à ce contrôle. Sur les monocristaux, des structures fines peuvent être visibles dans la courbe de rendement σ et plus nettement encore sur la courbe dérivée $\frac{d\sigma}{dE_p}$ [6,7]. Elles sont dues essentiellement à la diffraction cohérente des électrons primaires et bien que ces phénomènes présentent un très grand intérêt en relation avec la D.E.L. nous n'avons pas procédé à leur observation détaillée, l'objet essentiel de nos études étant ailleurs.

L'étude des rendements d'émission de couches évaporées de diverses épaisseurs sur un support ayant des propriétés émissives très différentes de celles du dépôt a constitué un bon outil pour la détermination de la profondeur d'origine des électrons secondaires [8] [9]

De mise en oeuvre plus délicate, l'étude de l'émission secondaire de films minces sans support apparaît plus intéressante dans la mesure où elle permet de concilier simultanément les observations en réflexion et en transmission. On disposerait ainsi d'un excellent test, encore plus contraignant, pour les modèles de simulation sur ordinateur. De telles études ont déjà été réalisées [10] [11] et d'autres sont en voie de réalisation à Nice.

1-2-2 - Distributions énergétiques

Les distributions énergétiques des électrons vrais secondaires se présentent en général sous la forme d'un pic que l'on caractérise par sa largeur à mi-hauteur et la position de son maximum. Ce pic résulte du phénomène de cascade à l'intérieur du solide conduisant à un nombre croissant d'électrons secondaires d'énergie de plus en plus faible. Ces électrons sont susceptibles de quitter le solide si leur impulsion normale est suffisante pour vaincre la barrière de potentiel de surface.

Ces distributions sont très sensibles à la "propreté" des surfaces, ce qui explique que seules les études récentes faites sous ultra-vide peuvent donner des résultats caractéristiques des éléments étudiés et non des impuretés présentes en surface. Sur les distributions énergétiques, il existe peu de résultats récents obtenus sur une surface dont la "propreté" ait été contrôlée par Spectroscopie Auger. Sur ceux-ci on constate que la cascade du

pic secondaire peut présenter des structures additionnelles de faible amplitude mais nettement marquées sur la courbe dérivée $\frac{dN(E)}{dE}$. Certaines structures sont identifiées comme des pics Auger faisant intervenir les niveaux de coeur les plus externes [12] ou de la bande de conduction. Pour d'autres éléments, l'origine des structures est moins bien établie. Des interprétations faisant intervenir des transitions à partir de la bande de conduction vers des états inoccupés ou des amortissements de plasmons, ont été avancées. Elles seront développées dans le Chapitre IV. Il semble donc qu'à partir de ces structures on puisse obtenir des informations sur la bande de conduction et sur les interactions individuelles et collectives.

1-2-3 - Pertes caractéristiques

Différentes excitations conduisent à des pertes caractéristiques d'énergie par les électrons primaires : excitation de phonons, excitations collectives des électrons de valence, excitations électroniques individuelles

- *Excitations de phonons*

Les quantités d'énergie associées aux vibrations des atomes d'un réseau cristallin sont de l'ordre de 10 à 100 meV et supposent pour être observées un monochromatisme du faisceau d'électrons incidents difficile à réaliser. C'est pourquoi pratiquement les électrons ayant subi des pertes par excitation de phonons ne sont pas distingués des électrons réfléchis élastiquement.

- *Excitations collectives des électrons de valence*

Pour certains éléments, les électrons de valence faiblement liés dans un solide se comportent assez bien comme un gaz d'électrons libres, les coeurs d'ions positifs assurent la neutralité électrique du milieu. Les électrons primaires qui ont repoussé les électrons de conduction du solide laissent derrière eux un sillage positif. Une force de rappel est ainsi créée et provoque l'oscillation collective des électrons de conduction avec une pulsation ω_p caractéristique du milieu. Pour un gaz d'électrons libres, en négligeant la dispersion, cette fréquence vaut :

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2}$$
 où n est la densité électronique, m la masse et e la charge d'un électron. Ces électrons primaires transfèrent ainsi au solide une énergie quantifiée $\hbar\omega_p$ ou $n\hbar\omega_p$ (n entier positif) associée à la création d'un ou n plasmons de volume. La présence de la surface introduit des modes d'oscillations collectives supplémentaires auxquels sont associés les plasmons de surface dont l'énergie pour une surface plane en contact avec un milieu de

constante diélectrique ϵ est $\hbar\omega_s = \frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{1+\epsilon}}$ [13] si on néglige encore la dispersion (si ce milieu est le vide $\epsilon = 1$ $\hbar\omega_s = \frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{2}}$).

- *Excitations électroniques individuelles*

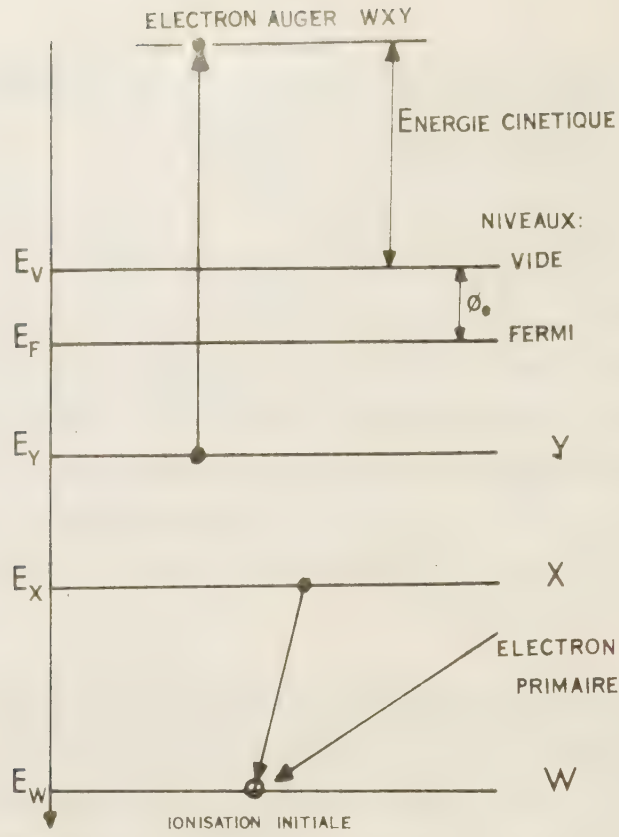
Au cours des chocs avec les électrons de valence, les électrons incidents peuvent communiquer à ceux-ci une quantité d'énergie provoquant des transitions interbandes ou intrabandes. S'ils ont une énergie suffisante, les électrons primaires peuvent exciter les coeurs ioniques et provoquer des ionisations qui conduisent à la création d'un trou excité (plasméron) ou non. Ces trous pourront être annihilés en particulier par des transitions Auger intéressant deux électrons de la bande de valence.

Les pertes d'énergie caractéristiques ont été mises en évidence d'abord en transmission sur des lames minces avec des électrons de quelques dizaines de keV [14 à 16]. Depuis plusieurs métaux ont été étudiés en réflexion [17-20] et montrent des pics de pertes caractéristiques très marqués. La sensibilité des pertes caractéristiques à l'oxydation [21-22] et aux impuretés [23] peut en faire un critère de propreté à l'appui de la spectroscopie Auger. L'analyse en fonction de l'énergie primaire, de l'angle d'incidence [24] de l'angle d'émergence [25-26] de la température [27] peut apporter des renseignements sur l'origine [26] et sur la dispersion en énergie des pertes caractéristiques.

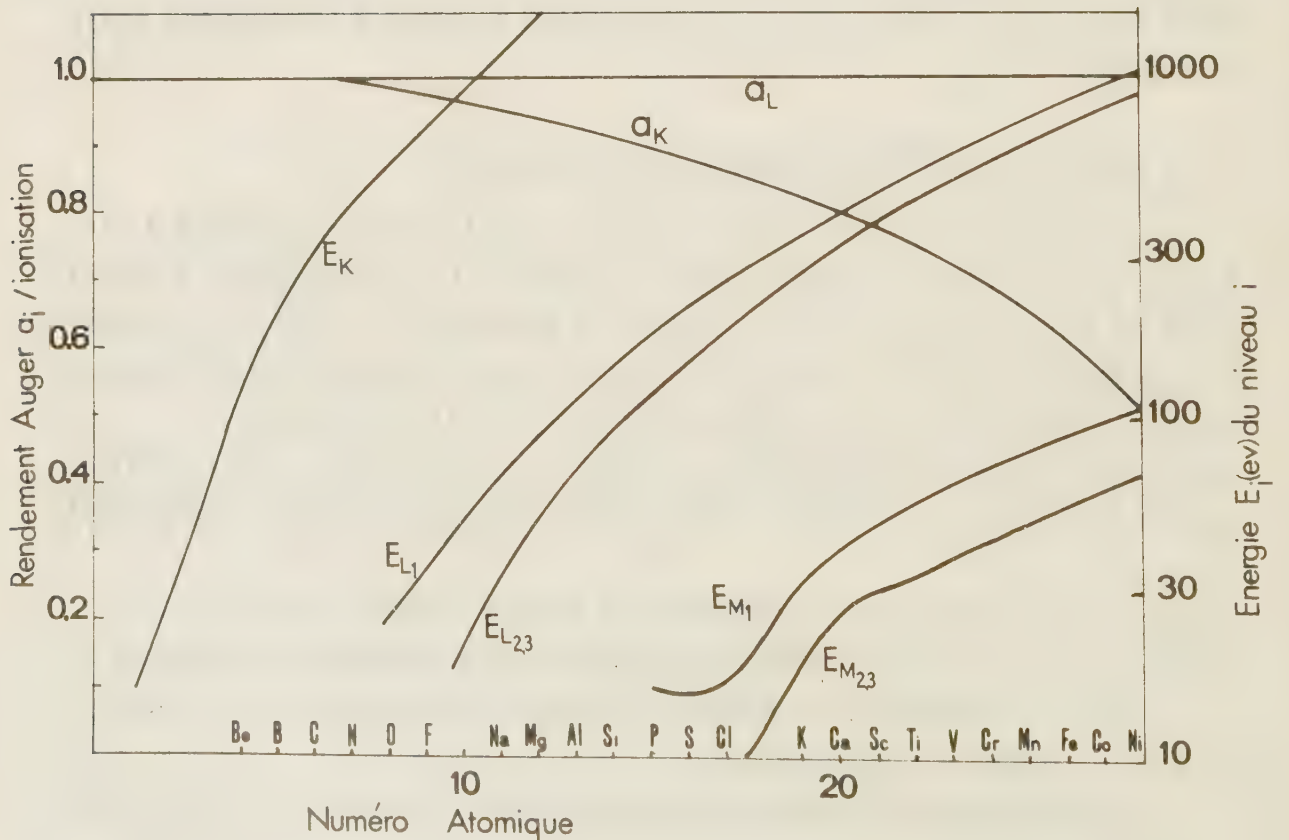
1.3 - THEORIE DE L'EMISSION ELECTRONIQUE SECONDAIRE

L'aspect qualitatif de l'émission électronique secondaire a été d'abord décrit par des théories semi-empiriques. Elles permettent d'obtenir à l'aide d'hypothèses simples la courbe de rendement σ [28-29]. Les théories microscopiques utilisées jusqu'à présent ont pour la plupart comme support la résolution analytique de l'équation de transport de Boltzman (Wolf [30], Ruff [31], Amelio [32], Bennet et Roth [33]). Elles établissent une distinction arbitraire entre trois processus supposés indépendants :

- La pénétration des électrons primaires dans le solide
- La création d'électrons secondaires par transfert d'énergie et d'impulsion des primaires avec les électrons du solide (fonction source)
- Le transport accompagné du processus en cascade et du freinage des électrons excités dans le solide vers la surface libre qu'ils franchissent sous certaines conditions d'émergence.



MECANISME DE L'EMISSION AUGER . TRANSITION WXY fig:2



RENDEMENTS AUGER a_K, a_L ET ENERGIES DES NIVEAUX K, L_{1,2,3}, M_{1,2,3} (en fonction du numéro atomique) fig: 3

Appliquée aux métaux nobles (Cailler) [29] avec un choix d'une fonction source adaptée, ces théories permettent d'obtenir des courbes de rendements et des distributions énergétiques en accord avec les résultats expérimentaux.

Pour se libérer de la séparation artificielle en trois processus élémentaires, Cailler et Ganachaud par la méthode de Monte-Carlo simulent le phénomène global et obtiennent des résultats s'accordant bien avec les observations expérimentales sur le cuivre [34-35] et l'aluminium [36]. Mignot a utilisé ce modèle pour l'or et l'argent [37].

1.4 - SPECTROSCOPIE AUGER -

1.4.1 - Emission Auger

En étudiant la création de photo-électrons dans une chambre de Wilson, P. Auger en 1923 [38] observa et interpréta l'émission d'un électron lors du réarrangement électronique d'un atome ionisé : un électron (photo-électron) d'une couche W est extrait par l'absorption d'un quantum d'énergie de rayons X, la place libre est occupée très vite (10^{-12} à 10^{-17} s) par un électron d'une couche X plus externe et l'énergie $E_W - E_X$ peut être émise sous forme d'une radiation ou bien immédiatement transmise par interaction électrique à un autre électron d'une couche Y. Cet électron, appelé électron Auger, est émis avec une énergie caractéristique des niveaux W, X et Y (Fig. 2). L'ionisation initiale du niveau W peut être provoquée par un rayonnement électromagnétique ou un faisceau de particules chargées mais par la suite, nous ne nous intéresserons qu'à l'émission Auger induite par bombardement d'électrons lents.

1.4.2 - Energie caractéristique d'un électron Auger

L'énergie cinétique d'un électron Auger WXY d'un atome libre de numéro atomique Z s'écrit de façon approchée :

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z + \Delta Z) \quad (1)$$

$E_W(Z)$ est l'énergie de liaison de l'électron initialement éjecté

$E_X(Z)$ " " " " " " qui vient occuper la lacune initiale

$E_Y(Z + \Delta Z)$ " " " " " " Auger avant d'être éjecté.

Comme l'atome est déjà ionisé en couche X, l'énergie de liaison en couche Y est augmentée et vaut au maximum celle du niveau correspondant de l'atome de numéro atomique Z+1.

(1) s'écrit alors $E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - E_X(Z) - \{E_Y(Z) + \Delta Z [E_Y(Z+1) - E_Y(Z)]\}$

avec $0,5 < \Delta Z < 3/4$ [39]

Jenkins [40] utilise la formule générale :

$E_{WXY} = E_W(Z) - \frac{1}{2}|E_X(Z+1) - E_X(Z)| - \frac{1}{2}|E_Y(Z+1) - E_Y(Z)|$ et trouve un bon accord avec les observations expérimentales en utilisant les tables des niveaux atomiques obtenus par les rayons X. Si les énergies sont comptées à partir du niveau de Fermi, il faut retrancher à l'énergie de l'électron Auger E_{WXY} une quantité égale au travail de sortie.

Plus le numéro atomique est grand, plus le nombre de transitions possibles est élevé. A côté de la transition WXY donnée, on peut trouver des transitions additionnelles d'intensité plus faible appelées satellites Auger. Ils peuvent être dûs à des électrons Auger émis à partir d'un atome doublement ionisé [41] ou subissant des pertes ou des gains de plasmon [42], [43], [22]. Dans la matière condensée les largeurs des niveaux d'énergies internes sont peu différentes de celles des atomes libres, par contre, leur énergie peut être déplacée de quelques électronvolts. L'environnement chimique peut également déplacer les niveaux d'énergie d'un atome, surtout les niveaux les plus externes [ex Al_2O_3 Al : Chapitre 4].

1.4.3 - Intensité d'une transition Auger

- L'intensité d'une transition Auger WXY pour des atomes libres est proportionnelle au produit de la probabilité de créer une lacune en couche W (section efficace d'ionisation : Q_W) par la probabilité a_{WXY} de la transition d'un électron d'une couche X en couche W avec émission d'un électron Auger de la couche Y (rendement Auger). Q_W dépend de l'énergie de liaison E_W et de l'énergie E_p de l'électron incident. Il existe plusieurs expressions théoriques (Grysinski [44], [45]) en accord qualitatif avec l'expérience donnant $Q_W = f(E_p)$. On constate que : Q_W décroît rapidement quand E_W croît ou quand Z croît. Q_W passe par un maximum pour $E_p = 2,5 E_W$.

La probabilité a_{WXY} peut être calculée à partir de

$a_{WXY} = \frac{T_{WXY}}{T_{WXY} + T_{WX}}$, T_{WX} , T_{WXY} étant les taux de transition radiative et non radiative.

Les rendements Auger $a_K = \sum_{ij} a_{Kij}$ (i, j couches extérieures à K) et $a_L = \sum_{ij} a_{Lij}$ (i, j couches extérieures à L) et les énergies d'ionisation E_K , E_{L123} , E_{M123} sont données en fonction du numéro atomique (Fig 3). [45]

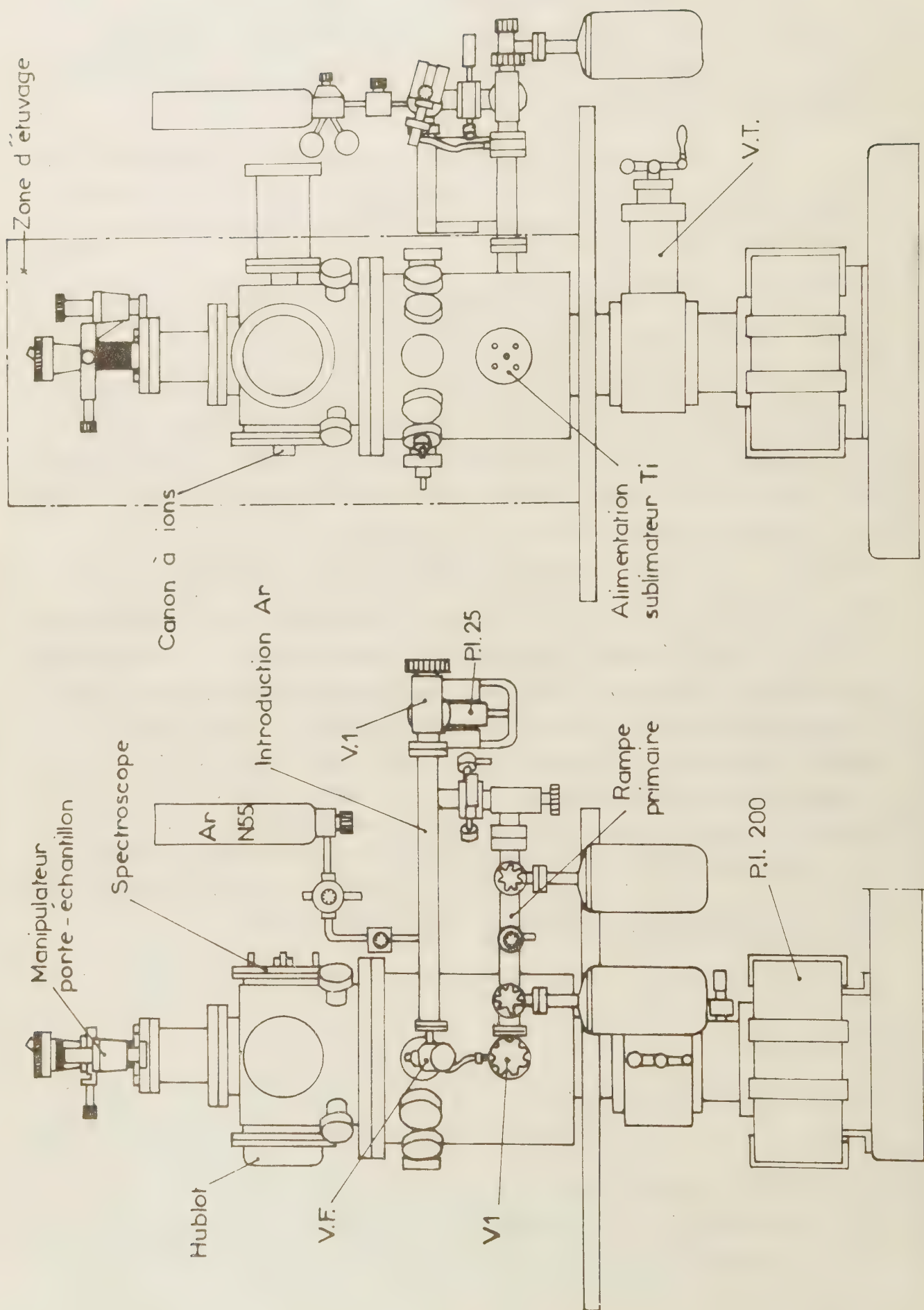
- Dans la matière condensée, la section efficace d'ionisation Q_W pour un niveau interne W, dépend peu de l'environnement. Le rendement Auger a_W pour des raisons de simplification est toujours supposé peu influencé par l'en-

vironnement chimique sauf pour les transitions faisant intervenir la bande de valence. Lorsqu'une cible est bombardée par des électrons, en plus des facteurs Q_W et a_W , le nombre d'électrons Auger qui sortent dépend de la profondeur à laquelle les ionisations initiales s'effectuent sous l'action des électrons primaires et des inélastiques ayant une énergie supérieure au seuil.

La profondeur d'extraction des électrons Auger dépend de l'énergie de l'électron Auger et de l'environnement atomique. Elle est par exemple de 4 couches atomiques dans l'argent pour des électrons Auger de 350 eV [46].

- En pratique pour augmenter le volume analysé c'est-à-dire le nombre d'électrons Auger extraits, on peut augmenter l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la normale à la surface. Un plus grand nombre d'électrons Auger est alors créé près de la surface. Les énergies primaires utilisées ne dépassent guère 2,5 keV aussi ne s'intéresse-t-on qu'aux transitions pour lesquelles le niveau E_W d'ionisation initial est inférieur à cette valeur et analyse-t-on les toutes premières couches atomiques. Les dispositifs d'analyse les plus couramment utilisés sont les analyseurs électrostatiques : Analyseur "à 127°" [47], analyseur à champ retardateur (Chapitre 2), analyseur cylindrique [48]. Ils permettent d'obtenir les distributions $N(E)$ d'émission secondaire et leur dérivée $N'(E)$ en différenciant électroniquement le courant secondaire émis. La dérivée $N'(E)$ (Spectre Auger) est particulièrement utile pour localiser les pics Auger qui en général ont une très faible intensité par rapport au reste du fond continu dans les distributions $N(E)$. Les pics apparaissent en pic positif, pic négatif sur $N'(E)$ (§ 4.2). L'énergie de l'électron Auger est souvent prise comme correspondant à la position du pic négatif, c'est-à-dire au point d'inflexion du pic Auger côté hautes énergies sur $N(E)$. L'amplitude du signal Auger sur $N(E)$ peut être utilisée dans certains cas particuliers ou moyennant une calibration préalable pour des analyses quantitatives [49] , [50] , [51] .

DISPOSITIF EXPERIMENTAL Fig.4





DISPOSITIF EXPERIMENTAL

C'est le dispositif déjà décrit par J. PILLON [52]. Il est constitué d'un groupe ultra-vide sur lequel sont implantés : une rampe d'introduction d'argon, un canon à ions, un manipulateur porte-échantillon et un spectroscope Auger.

2.1 - GROUPE ULTRA-VIDE (RIBER) (fig. 4)

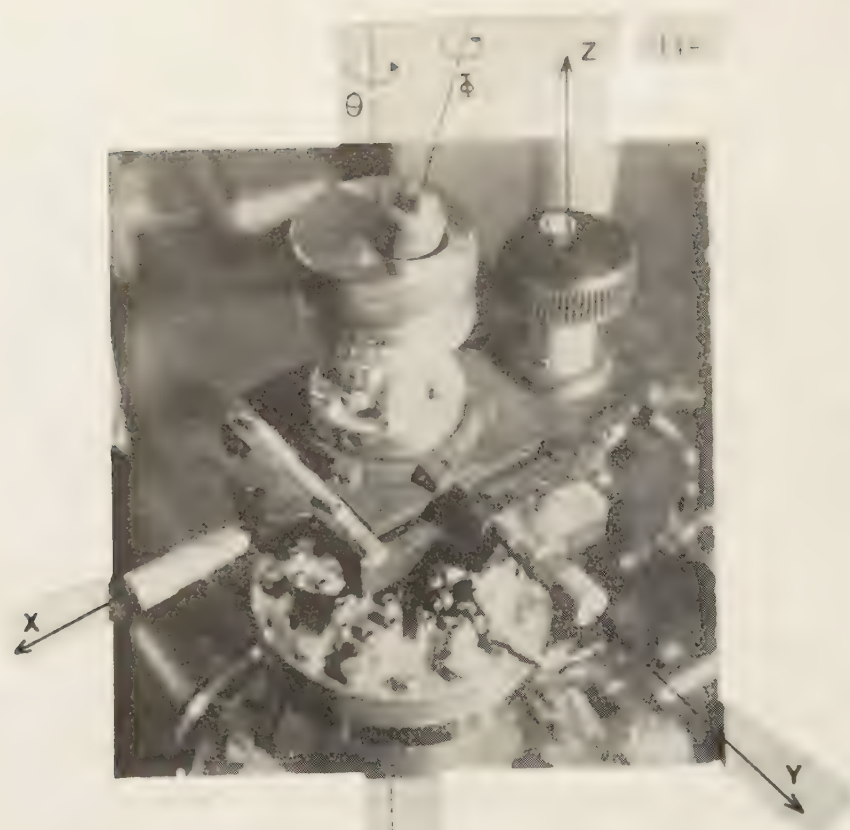
L'enceinte est en acier inoxydable amagnétique, elle peut être étuvée jusqu'à 300°C. La rampe primaire est constituée de deux pompes cryogéniques permettant d'atteindre une pression inférieure à 10^{-2} torr. Le pompage secondaire est assuré par une pompe ionique du type d'iode P.I.200 et par une sublimation de titane. Lors des remises à la pression atmosphérique et pendant les bombardements ioniques, la pompe ionique est isolée de l'enceinte à l'aide d'une vanne-tiroir (V.T.) et ainsi reste toujours sous ultra-vide. Après étuvage et refroidissement de l'enceinte, on maintient un vide de 2.10^{-10} torr au niveau de l'échantillon. Ce vide est obtenu par pompage ionique et sublimations de titane de plus en plus espacées dans le temps, et mesuré à l'aide d'une jauge Bayard-Alpert.

2.2 - MANIPULATEUR - PORTE-ECHANTILLON (VARIAN)

Il permet, par ses mouvements en X, Y, Z, θ , ϕ (fig. 5), le positionnement précis de l'échantillon au centre de l'optique du spectroscope Auger ou face au canon à ions. Il est muni d'un dispositif de chauffage à effet Joule ($\theta_{\max} = 1300^{\circ}\text{C}$).

2.3 - RAMPE D'INTRODUCTION D'ARGON ET CANON A IONS

La rampe d'introduction est greffée sur la canalisation de prévidage (fig. 4). Elle est prévidée, mise sous ultra-vide et dégazée avant que l'argon N 55 y soit introduit jusqu'à la pression atmosphérique. L'introduction dans l'enceinte s'effectue par l'intermédiaire d'une vanne de fuite (V.F.).



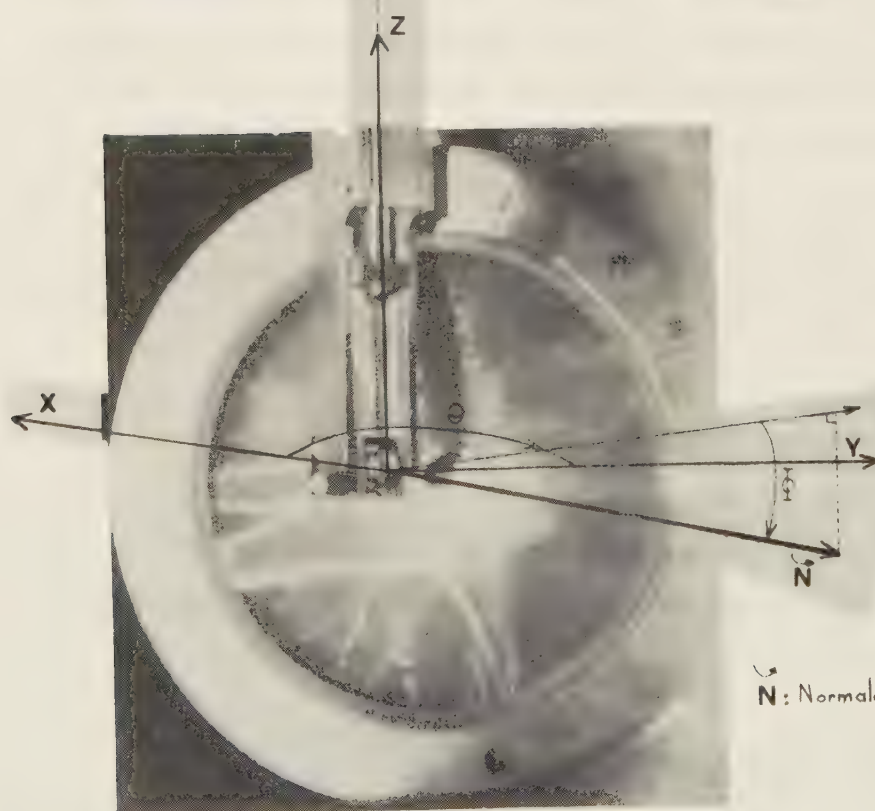
$$-12.5 \text{ mm} < X < +12.5 \text{ mm}$$

$$-12.5 \text{ mm} < Y < +12.5 \text{ mm}$$

$$-20 \text{ mm} < Z < +20 \text{ mm}$$

$$0^\circ < \Theta < 360^\circ$$

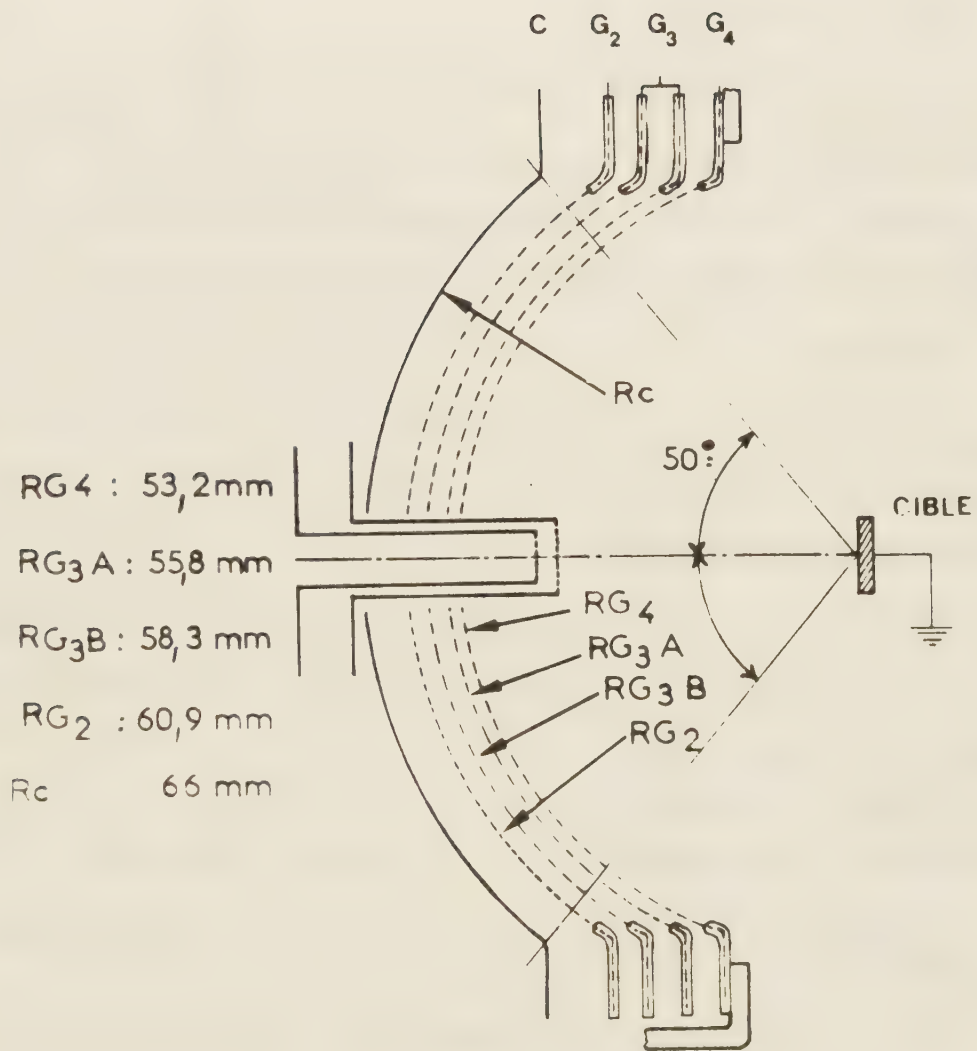
$$-90^\circ < \Phi < +10^\circ$$



$\vec{N}$: Normale à la surface

POSITIONNEMENT DE L'ECHANTILLON

FIG: 5



Optique 4 grilles fig:6

Le canon à ions (RIBER) fournit des ions dont on fixe l'énergie en appliquant un potentiel négatif $-V$ sur la cible. L'énergie des ions est de $(180 + V)$ eV et la densité de courant sur la cible est de l'ordre de quelques $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ suivant la pression d'argon.

2.4 - SPECTROSCOPE AUGER

C'est un dispositif LEED-AUGER de marque Vacuum Generators. Il est constitué d'un canon à électrons et d'un analyseur à champ retardateur (fig. 6).

- Canon à électrons :

Le canon à électrons est de type pentode. L'énergie des électrons peut varier de quelques électrons volts à 2000 eV. Le courant d'électrons émis par une cathode à oxyde est régulé et ne varie pas de plus de 1 % pendant 30 mm. Le faisceau d'électrons a un diamètre de 1 mm environ à 50 eV et de quelques 1/10e de mm à 500 eV, et une intensité réglable voisine de 1 μA .

- Analyseur :

L'optique électronique est constituée de 4 grilles et d'un collecteur sphériques et concentriques, l'angle d'ouverture est de 100° . Chaque grille est en acier inoxydable (fil de 0,04 mm de diamètre et 32 fils par cm) et a une transparence géométrique de 75 %.

Dans les conditions standard d'utilisation, les grilles G_4 et G_2 sont reliées à la masse, G_4 sert à maintenir une région libre de champ autour de l'échantillon, G_2 grille supprimeuse bloque l'émission tertiaire du collecteur et réduit le couplage capacitif entre la grille G_3 et le collecteur. On applique le potentiel retardateur $-V_R$ sur les grilles qui, dans ces conditions, ne laissent passer (filtre passe-haut) que les électrons d'énergie $e \times E_S > V_R$.

Les électrons filtrés par les 4 grilles sont ensuite accélérés vers le collecteur sous une tension de 230 V.

Pour V_R fixé, le nombre d'électrons reçus par le collecteur est :

$$I_C = \tau \times \int_{-V_R}^{E_p} N(E) dE$$

où E_p est l'énergie des électrons primaires, $-V_R$ le potentiel retardateur, $N(E)$ le nombre d'électrons émis par la cible dans un cône de demi-angle au sommet 50° et avec une énergie comprise entre E et $E + dE$. τ est la transparence du système des 4 grilles ($\approx 32\%$).

Pour obtenir la dérivée de I_C , c'est-à-dire la distribution énergétique $N(E)$, on différencie le courant reçu par le collecteur en superposant à la tension retardatrice $-V_R$ un signal de modulation $\Delta E = k \sin \omega t$ de faible amplitude. Le courant I_C peut alors s'écrire sous forme d'un développement de Taylor au voisinage de $-V_R$:

$$I_C(-V_R + \Delta E) = I_C(-V_R) + I'_C(-V_R) \frac{\Delta E}{1!} + I''_C(-V_R) \frac{\Delta E^2}{2!} + \dots$$

avec $\Delta E = k \sin \omega t$

$$I_C(-V_R + \Delta E) = I_C(-V_R) + k |I'_C(-V_R) + \frac{k^2}{8} I'''_C(-V_R) + \dots| \sin \omega t \\ - \frac{k^2}{4} |I''_C(-V_R) + \frac{k^2}{12} I^{(4)}_C(-V_R) + \dots| \cos 2\omega t + \dots$$

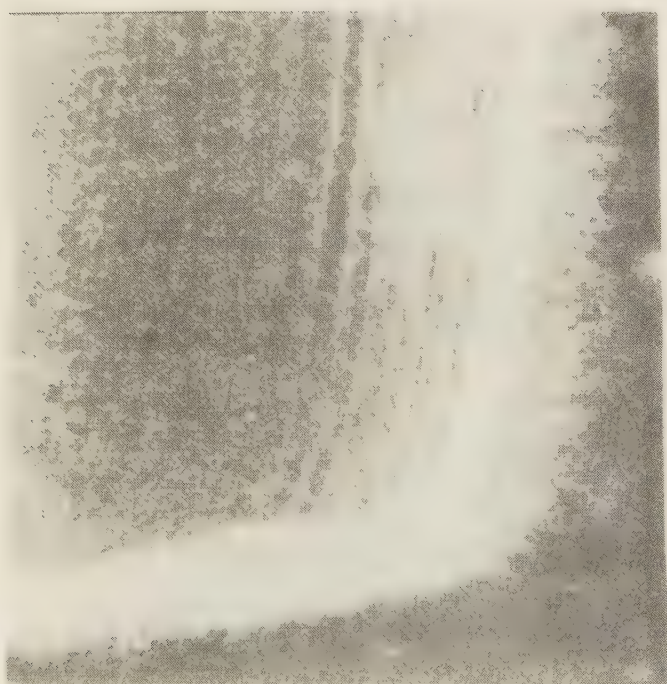
Ainsi, tant que k est suffisamment petit, l'amplitude du signal de pulsation ω reçu par le collecteur est proportionnelle à $I'_C(-V_R) = N(E)$ et celle du signal de pulsation 2ω est proportionnelle à $I''_C(-V_R) = \frac{dN(E)}{dE}$. Ces signaux sont analysés par un détecteur synchrone. L'amplitude du signal de modulation peut être fixée entre quelques millivolts et 10 volts, sa fréquence est de 4,75 kHz.

La courbe $N(E)$ (ou sa dérivée) est enregistrée sur une table traçante XY. En X, on adresse un signal égal à $\frac{-V_R}{250}$ et en Y l'amplitude du signal venant du détecteur synchrone. La courbe est décrite en faisant varier le potentiel retardateur.



Dépôt de type a)
(carbone sous vide)
Fig. 8

Dépôt de type b)
(fumée de benzène) Fig. 9



Dépôt de type c)
(fumée de bougie)
Fig. 10

ETUDE CRITIQUE DU SYSTEME D'ANALYSE

3.1 - PHENOMENES PERTURBATEURS

Il a été montré (PILLON thèse [52]) que l'utilisation du spectroscope Auger pour l'étude de l'émission électronique secondaire requiert de prendre un certain nombre de précautions. En particulier, le comportement de pics "parasites" (fig. 7) a été étudié en détail et attribué principalement à l'émission "tertiaire" des grilles du spectroscope. Il a été montré, également, comment l'on pouvait séparer ces pics parasites du vrai pic secondaire en appliquant des potentiels appropriés sur les grilles. Afin, d'une part de confirmer cette interprétation et, d'autre part, de minimiser ces effets perturbateurs, nous avons cherché à diminuer l'émission secondaire des grilles.

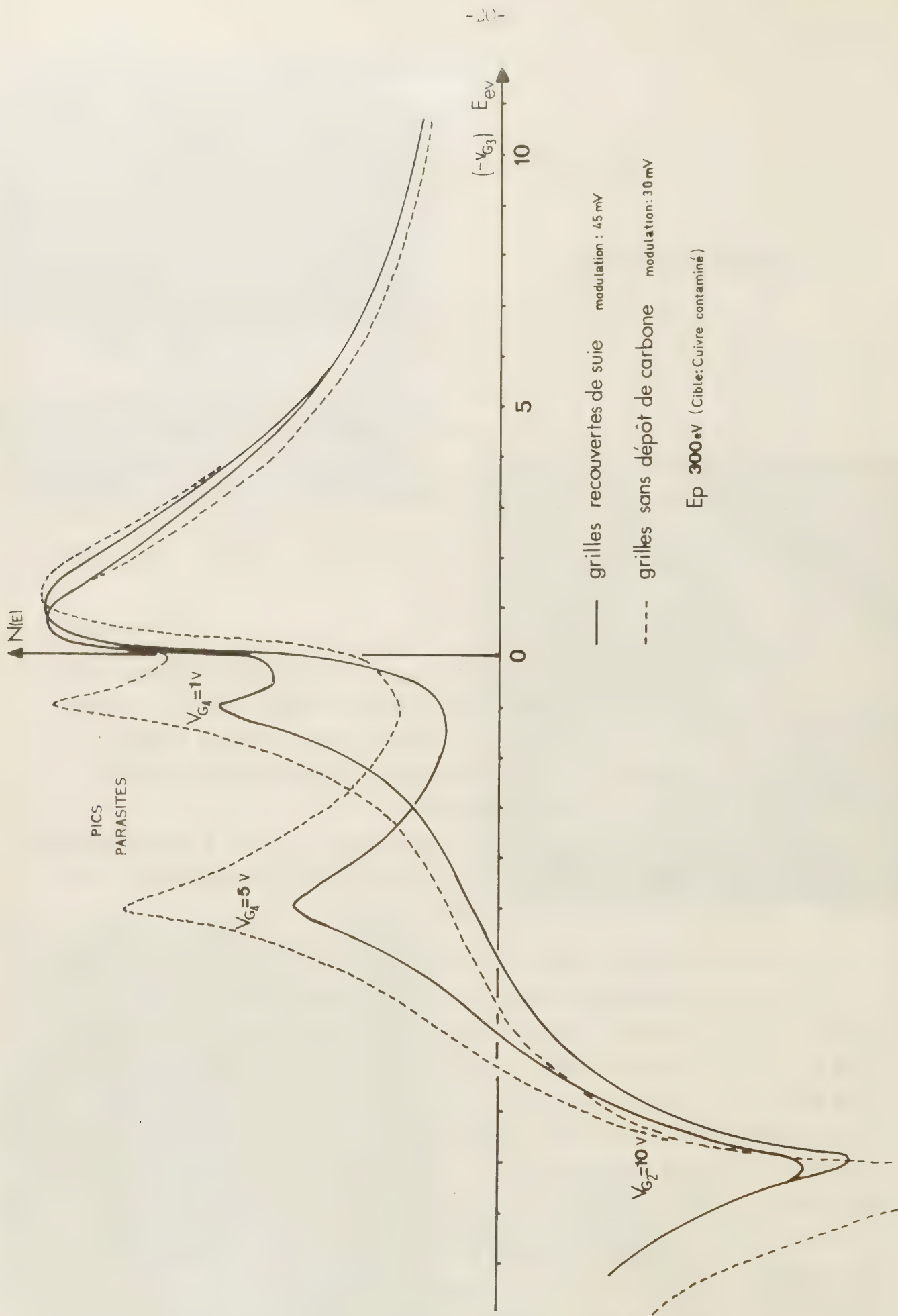
3.2 - DÉPÔT DE CARBONE SUR LES GRILLES

Il est bien connu qu'un dépôt rugueux, irrégulier, de carbone sur une surface soumise à bombardements électroniques en réduit l'émission secondaire [53]. A titre d'essais, nous avons effectué trois types de dépôts de durée variable sur de petits échantillons de grille de dimension de maille voisine de celle des grilles du spectroscope.

- a) Dépôt par vaporisation de carbone dans une boule à vide (10^{-5} torr)
- b) Dépôt de fumée dégagée par la combustion du benzène dans l'air
- c) Dépôt de fumée de bougies de stéarine.

Nous avons alors examiné ces échantillons au microscope à balayage.

Les dépôts de type a) (fig. 8) sont très réguliers et montrent une surface lisse et uniforme. Les dépôts de type b) très différents de ceux de type a) (fig. 9) présentent des agglomérats "laineux" distribués irrégulièrement en blocs. Les dépôts de type c) (fig. 10) ont également un caractère laineux marqué mais ont une distribution beaucoup plus régulière. Ces caractères sont respectés quelle que soit la durée de dépôt qui détermine l'épaisseur moyenne finale. La différence entre les dépôts de type b) et de type c) est due essentiellement à la plus grande rapidité de combustion du benzène qui provoque un dégagement important de fumée. Pour obtenir un dépôt plus uniforme dans les cas b) et c), nous avons filtré la fumée avec un tamis identique à celui dont sont faites les grilles et utilisé une plus grande distance



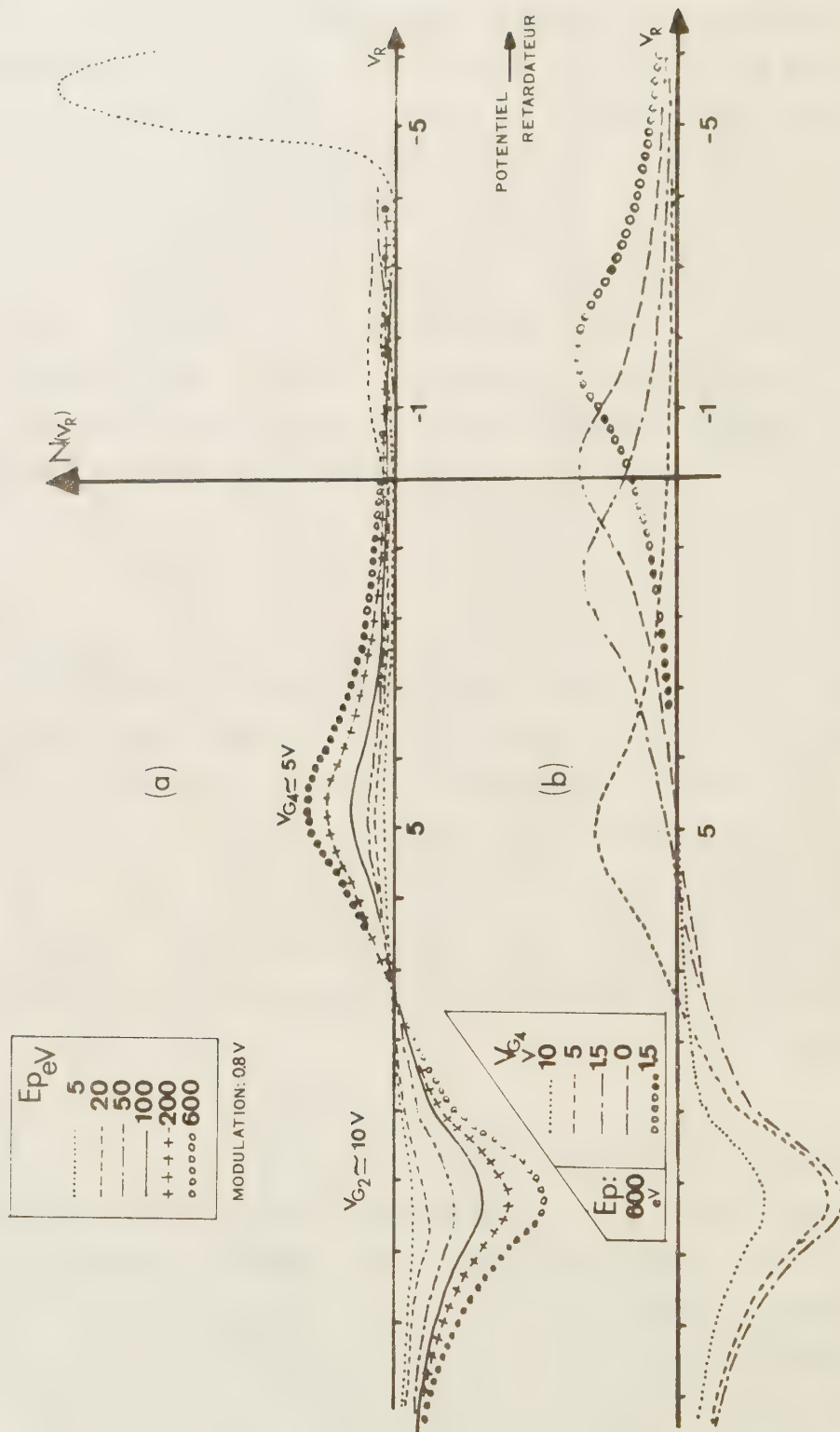
ATTENUATION DES PICS PARASITES fig: 7

entre la source de fumée et la surface à recouvrir.

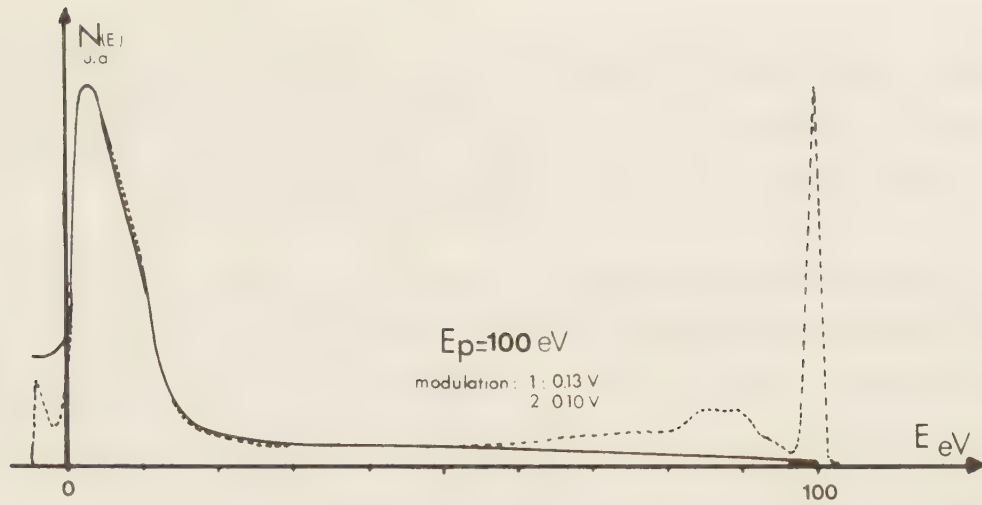
Nous avons vérifié sur un échantillon que ces dépôts pouvaient être éliminés facilement par vibration ultra-sonique dans un bain d'alcool, ce qui nous a engagé à effectuer des essais sur la grille G_4 du spectroscope. Nous avons constaté que les dépôts de type a) ne changeaient pas l'intensité du pic parasite attribué à l'émission secondaire de G_4 . Ce résultat s'explique bien dans la mesure où un dépôt très régulier de carbone possède un coefficient d'émission secondaire proche de celui du carbone massif et de celui de l'acier inox. Au contraire, les dépôts de type c) (préférés à ceux de type b) parce que plus facilement contrôlables) ont provoqué une diminution de ce pic que l'on peut attribuer au caractère laineux du dépôt réduisant ainsi la valeur du rendement secondaire. Nous l'avons vérifié en étudiant l'émission secondaire de l'acier inox et celle de l'acier inox recouvert de suie ; pour cela, nous avons découpé un échantillon en acier inox et avons recouvert la moitié de sa surface d'un dépôt de suie. Nous avons observé une atténuation du pic secondaire sur la partie de la cible recouverte de suie comparable à celle observée du pic parasite lorsque la grille G_4 est recouverte de suie. Nous avons donc retenu comme solution d'effectuer un dépôt de type c) sur toutes les grilles de l'analyseur. Les temps de dépôt sont de 5 minutes et la pellicule diffuse a une épaisseur suffisamment mince pour rendre négligeable la variation de paramètre de la maille. Nous avons pu vérifier également que la résolution de l'analyseur n'était pas altérée. Dans ces conditions, le dépôt définitif a permis une atténuation de l'ordre de 40 % des deux pics "parasites" (fig. 7). Le potentiel appliqué sur les deux grilles G_2 et G_4 pour séparer les pics "parasites" du pic secondaire vrai a pu être ainsi réduit de 10 à 5 V.

3.3 - ETUDE DES PICS PARASITES SEULS

Pour étudier les pics parasites sans être gêné par le pic secondaire d'une distribution énergétique, nous avons bombardé directement l'analyseur par un canon à électrons. Pour cela, nous avons construit un canon à électrons très rudimentaire, constitué d'une cathode identique à celle du canon LEED et d'une seule anode (Wehnelt d'un canon à électrons). Ce canon a été conçu pour être mis à la place occupée normalement par la cible au centre de l'optique. Le canon est donc fixé sur le manipulateur, l'alimentation de la cathode se fait par les connections qui servent habituellement au four de chauffage de l'échantillon. L'énergie des électrons était fixée par le potentiel appliqué sur l'anode.

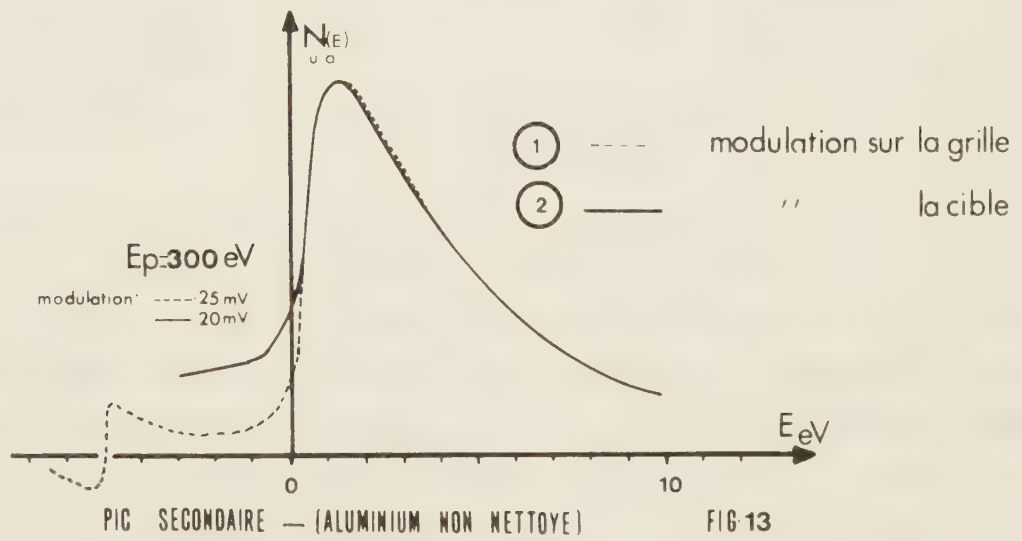


ETUDE DES "PICS PARASITES" SEULS fig:11



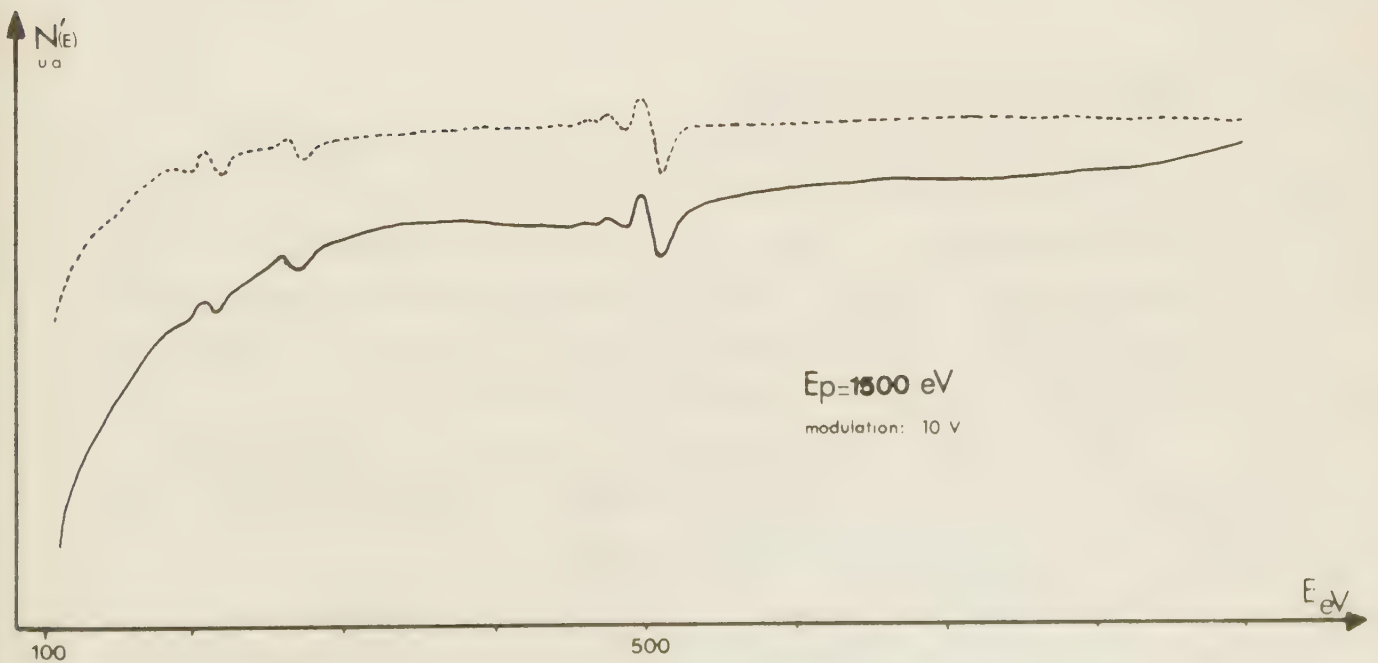
DISTRIBUTION ENERGETIQUE (ALUMINIUM PROPRE)

FIG. 12



PIC SECONDAIRE — (ALUMINIUM NON NETTOYE)

FIG. 13



SPECTRE AUGER DE L'ALUMINIUM OXYDE

FIG. 14

Nous avons mesuré (fig. 11) les pics parasites pour différentes énergies primaires comprises entre 5 eV et 600 eV et pour des courants de l'ordre de $0,5 \mu\text{A}$ en appliquant un potentiel de 5 V sur la grille G_4 et de 10 V sur la grille G_2 , afin de séparer l'un de l'autre les 2 pics parasites.

Les mesures ont été faites les grilles recouvertes de suie, ce qui explique la faible intensité des pics parasites observés. A partir de ce faisceau de courbes, on constate que l'intensité des pics parasites croît avec l'énergie des électrons primaires, ce qui montre que dans les mesures d'émission électronique secondaire les électrons d'énergie supérieure à 50 eV participent de façon importante à l'intensité des pics parasites.

En fixant l'énergie primaire à 600 eV, nous avons fait varier le potentiel appliqué sur la grille G_4 (fig. 2). On observe alors les déplacements correspondants du pic "positif". L'intensité du pic "positif" est pratiquement constante quel que soit le potentiel appliqué et sa contribution dans les mesures de distribution énergétique pourrait être soustraite du pic secondaire lorsque ces deux pics se chevauchent.

Il aurait été intéressant de mesurer l'influence sur des électrons ayant des énergies de quelques électrons-volts, donc comparables à celles des électrons du pic secondaire, du potentiel appliqué sur la grille G_4 . Nous avons pu bombarder l'analyseur avec des électrons de cette énergie mais étant donné la géométrie du canon construit, le potentiel appliqué sur G_4 influait trop fortement sur le nombre d'électrons effectivement émis, ce qui empêchait toute comparaison. Cependant, un canon plus approprié à cette mesure aurait été difficilement utilisable à cause de l'encombrement qu'il aurait nécessité.

3.4 - MODULATION APPLIQUEE SUR LA CIBLE

Comme l'ont fait différents auteurs [Palmberg, Guennou], nous avons appliqué le signal de modulation sur la cible à analyser au lieu de l'appliquer sur la grille retardatrice. Dans ce cas, énergie des électrons primaires et champ retardateur sont modulés si bien que les électrons primaires réfléchis élastiquement ou ayant subi une interaction de faible durée par rapport à la période du signal de modulation ne sont pas analysés.

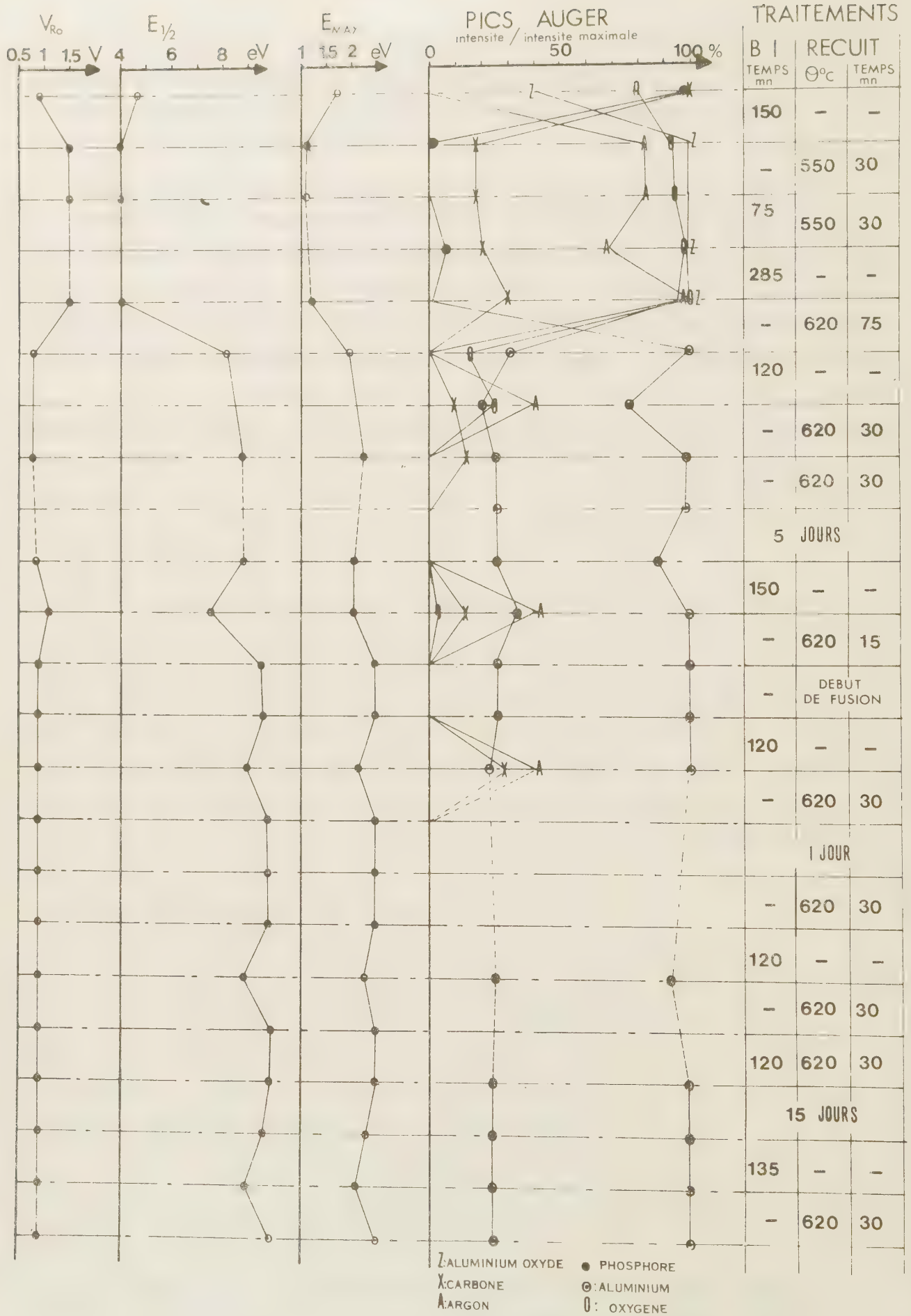
C'est ainsi que le pic élastique et les pertes caractéristiques n'apparaissent pas dans la distribution énergétique complète (fig.12). Les pics Auger par contre subsistent dans le spectre.

Nous n'avons pas observé de différences très sensibles dans le pic secondaire suivant que la modulation est appliquée sur la cible ou sur la

grille retardatrice (fig. 13). Les pics "parasites" n'apparaissent pas lorsque la modulation est appliquée sur la cible puisque les électrons à l'origine de ces pics prennent naissance au niveau des grilles et que leur énergie n'est pas modulée.

Par contre, lorsque le signal de modulation est important comme c'est le cas en spectroscopie Auger (10 V), des différences apparaissent (fig. 14), ce ne sont pas les intensités des pics Auger eux mêmes qui sont affectées mais plutôt l'allure globale du spectre. Ceci laisse penser que le signal de modulation lorsqu'il est appliqué sur la cible risque de perturber le champ électrique dans lequel sont émis les électrons et d'altérer les mesures.

Pour cette raison, nous avons surtout utilisé la modulation appliquée sur la grille retardatrice.



EVOLUTION AU COURS DU NETTOYAGE

fig: 15

Chapitre 4

ETUDE DE L'ALUMINIUM

4.1 - ETUDE DE L'ECHANTILLON AU COURS DU NETTOYAGE

a) Préparation de l'échantillon

La cible d'aluminium a été découpée par électro-érosion dans une plaque monocristalline de pureté 99,99 %.

Son orientation (421) a été obtenue aux rayons X par la méthode de Laüe. L'échantillon a été poli mécaniquement à la pâte diamant jusqu'au 1/4 de micron. Avant son introduction sous ultra vide, il a subi un polissage chimique de quelques minutes dans une solution de H_3PO_4 (70 %), H_2SO_4 (25 %), HNO_3 (5 %) portée à 50°C, suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée.

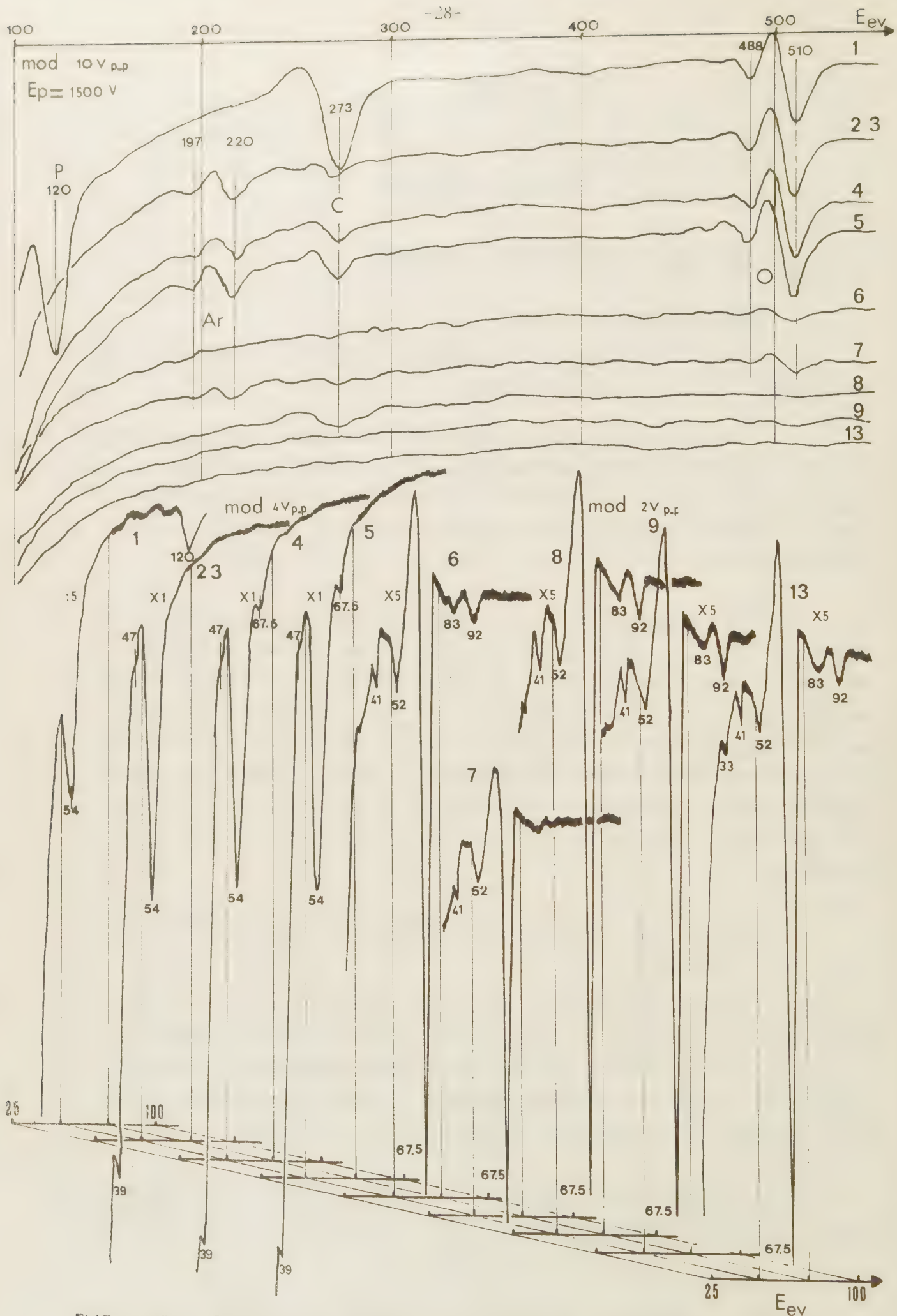
Le nettoyage "in situ" a consisté en une série de cycles de bombardements ioniques et de recuits. Les bombardements ioniques se font avec des ions d'argon dont l'énergie est de 430 eV, la densité de courant sur la cible est de $1,5 \mu A/cm^2$. Les recuits sont effectués à des température de l'ordre de 550°C pour les premiers traitements et de près de 620°C pour les suivants. Nous avons examiné les effets des traitements successifs d'une part, afin de vérifier leur efficacité pour le nettoyage de l'échantillon et d'autre part, afin d'étudier l'influence de la propreté de la surface sur la distribution énergétique.

b) Contrôle de l'évolution de l'échantillon au cours du nettoyage "in situ"

Nous avons enregistré le spectre Auger et le pic des vrais secondaires à différents stades du nettoyage tout d'abord avant tout traitement sous ultra-vide puis quelques minutes après chaque bombardement ionique et après chaque recuit. Pour les spectres Auger, l'énergie des électrons incidents était de 1 500 eV, et de 300 eV pour les pics secondaires.

:

Les observations faites sur le spectre Auger et sur le pic secondaire au cours du nettoyage sont résumées sur le schéma 15. Sur la droite,



EVOLUTION DU SPECTRE AUGER AU COURS DU NETTOYAGE fig:16

on indique le traitement subi par la cible entre deux analyses successives (temps de bombardement ionique, température et temps de recuit). Les intensités des pics Auger ont été mesurées sur le spectre Auger $N'(E)$ par la hauteur pic positif à pic négatif et elles sont exprimées en pourcentage de leur valeur maximale. Trois grandeurs caractéristiques sont données pour le pic des vrais secondaires : la valeur du potentiel retardateur V_{R0} correspondant au zéro de la distribution, la largeur à mi-hauteur $E_{1/2}$ et la position du maximum E_{max} .

- Avant tout traitement "in situ"

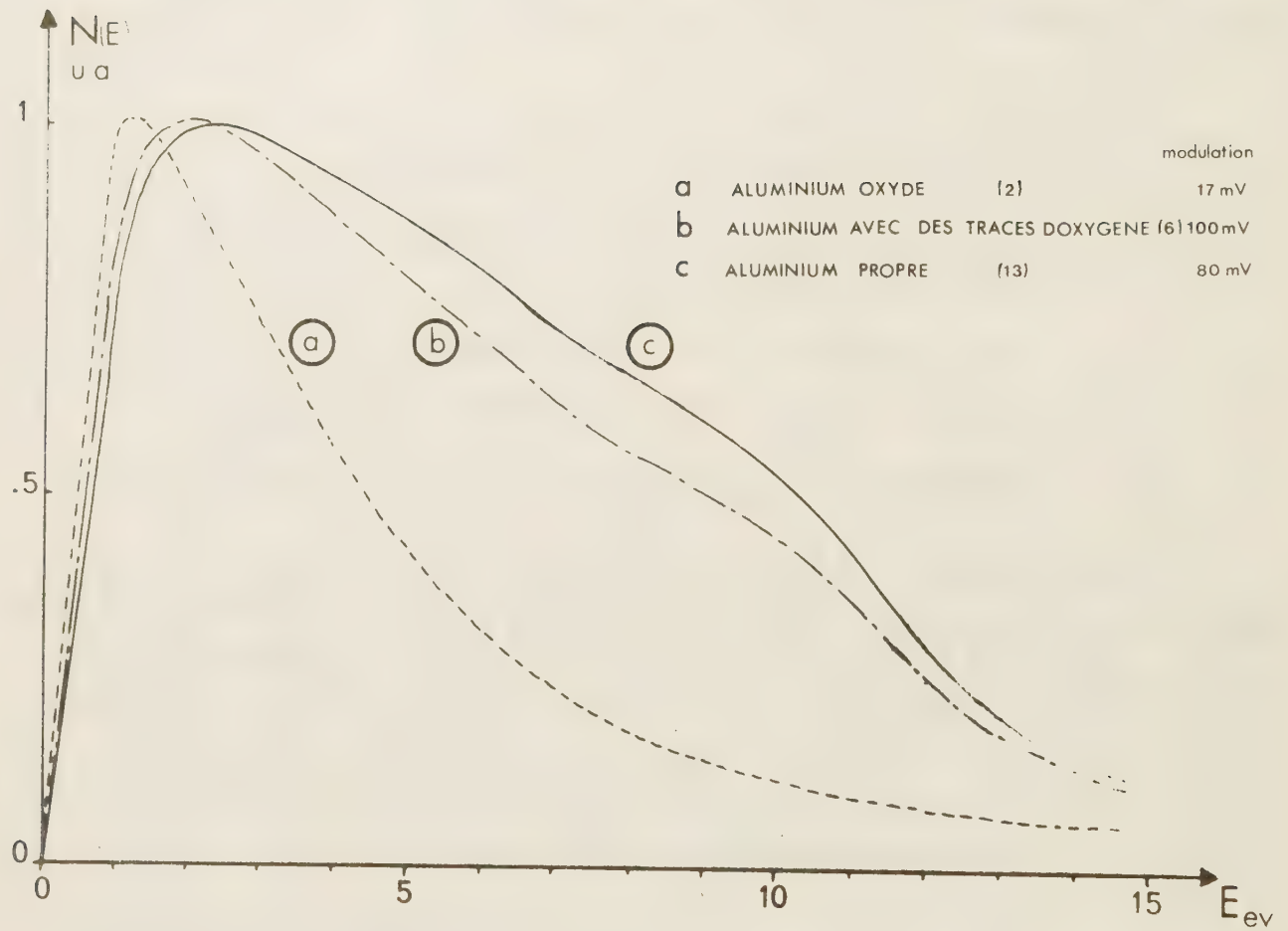
* On remarque principalement sur le spectre Auger

- . Deux pics caractéristiques de l'oxygène à 485 et 510 eV (transitions KL_1L_2 et KL_{22})
- . Un pic de carbone à 273 eV (transition KL_2L_2)
- . Un pic de phosphore à 120 eV (transition $L_3M_{23}M_{23}$)
- . Un pic à 55 eV dont on verra qu'il est dû à l'aluminium oxydé.

Ceci montre qu'avant traitement "in situ", il existe sur la surface de la cible de l'oxygène, dû sans doute en majeure partie à la formation d'alumine Al_2O_3 , mais aussi à la présence de monoxyde de carbone. Le phosphore peut provenir de l'acide orthophosphorique du bain de polissage chimique. (Une observation similaire de P avait été faite également sur le cuivre [52]). Le pic du soufre à 150 eV (transition $L_3M_{23}M_{23}$) est très peu accentué et pourrait être dû également à l'acide sulfurique du bain de polissage.

* Dans ces conditions, le pic des vrais secondaires a une largeur à mi-hauteur de 4,8 eV, son zéro est situé à $V_{R0} = 0,9$ eV et son maximum à $0,8 + 0,9 = 1,7$ eV par rapport au zéro. La partie descendante côté haute énergie du pic est très lisse et ressemble à celle obtenue sur le cuivre avant nettoyage pour lequel le spectre Auger révélait à peu près les mêmes éléments en surface [52]

- Après le premier bombardement ionique : le spectre Auger (Fig.16 n°2 Schéma 15) montre que le phosphore a disparu, l'intensité du pic de carbone est divisée par 5, celle du pic d'oxygène a un peu augmenté, l'intensité du pic à 55 eV (Aluminium oxydé) est multipliée par 2,5. D'autres pics sont apparus, ceux de l'argon à 195 et 220 eV (transition $L_3M_1M_{23}$ et $L_3M_{23}M_{23}$). Ainsi le premier bombardement ionique a eu pour effet principal de chasser le phosphore, de diminuer fortement la concentration en carbone mais



PIC SECONDAIRE AU COURS DU NETTOYAGE fig:17

il n'a pas réduit l'oxygène et il a provoqué une implantation d'ions d'argon. Il a donc surtout révélé une surface d'aluminium oxydé.

* Le pic secondaire (Fig.17(a)) a subi une légère diminution de la largeur à mi-hauteur ($E_{1/2}$ eV) un déplacement de 0,6 eV du maximum ($E_{\max} = 1,1$ eV) et de 0,6 et du zéro ($V_{Ro} = 1,5$ eV).

- Le recuit suivant n'apporte de modification sensible ni dans le spectre Auger ni dans le pic des vrais secondaires ; il en est de même pour le cycle suivant (Schéma 15).

- Le long bombardement ionique suivant n'a pas d'effets immédiats très marquants (5), si ce n'est la petite augmentation des pics d'argon et de carbone. Par contre, il n'en est pas de même du recuit qui le suit et qui révèle des modifications importantes (Fig.15 n° 5)

- * . L'intensité du pic d'oxygène est divisée par 7
- . Les pics de carbone et d'argon ont une intensité négligeable
- . Le pic à 55 eV a disparu et a cédé la place à un pic à 52 eV
- . Un pic très important à 67,5 eV est apparu.

Ces deux derniers pics sont caractéristiques de l'aluminium (v. Spectre Auger).

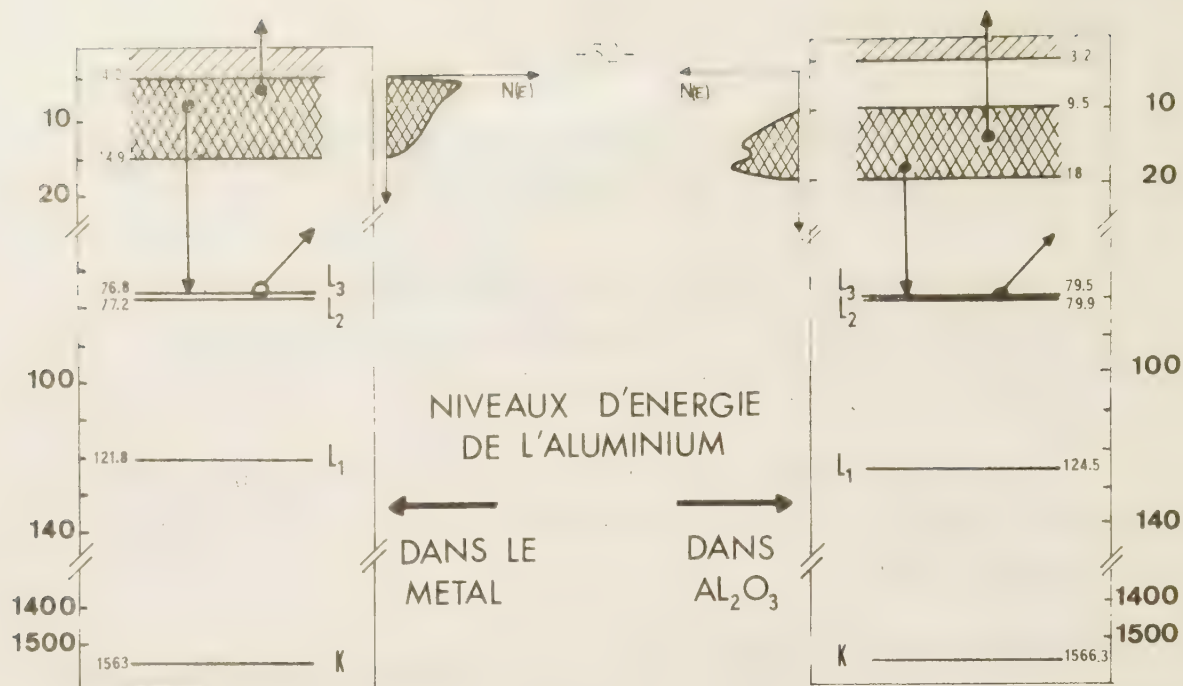
L'alumine a donc pratiquement disparu, il ne reste en surface qu'un peu d'oxygène.

* Le pic secondaire a subi d'importantes modifications n° (6) Fig.15 et (b) Fig. 17.

- . La largeur à mi-hauteur a doublé ($E_{1/2} = 8,2$ eV)
- . Le maximum s'est déplacé de 0,8 eV ($E_{\max} = 2$ eV)
- . Le zéro s'est déplacé de 0,7 eV ($V_{Ro} = 0,8$ eV)
- . Des "bosses" sont apparues à ≈ 6 eV et 10 eV

- Les cycles suivants ont permis d'obtenir une surface d'aluminium "propres". On remarque cependant (schéma 15, n° (7) et (8) Fig. 16) qu'après chaque bombardement ionique, il y a réapparition des pics d'argon, d'oxygène et de carbone et que ceux-ci disparaissent avec le recuit. Les caractéristiques du pic secondaire se stabilisent après deux cycles.

- Les derniers cycles n'apportent pas de modification. Dans le spectre Auger ne subsistent que les pics correspondant à l'aluminium propre (9)(13) (v.Sp. Auger). Le pic des vrais secondaires correspondant (13) a une largeur



ALUMINIUM
OXYDE

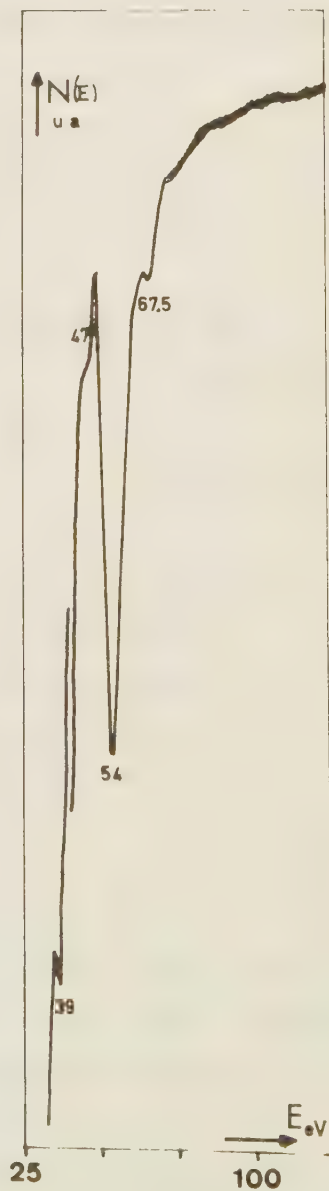


fig: 18

à mi-hauteur $E_{1/2}$ de 9,7 eV, le maximum est situé à $E_{\max} = 2,5$ eV le zéro à $V_{Ro} = 0,8$ eV et il possède deux structures très marquées à 6 eV et 11 eV.

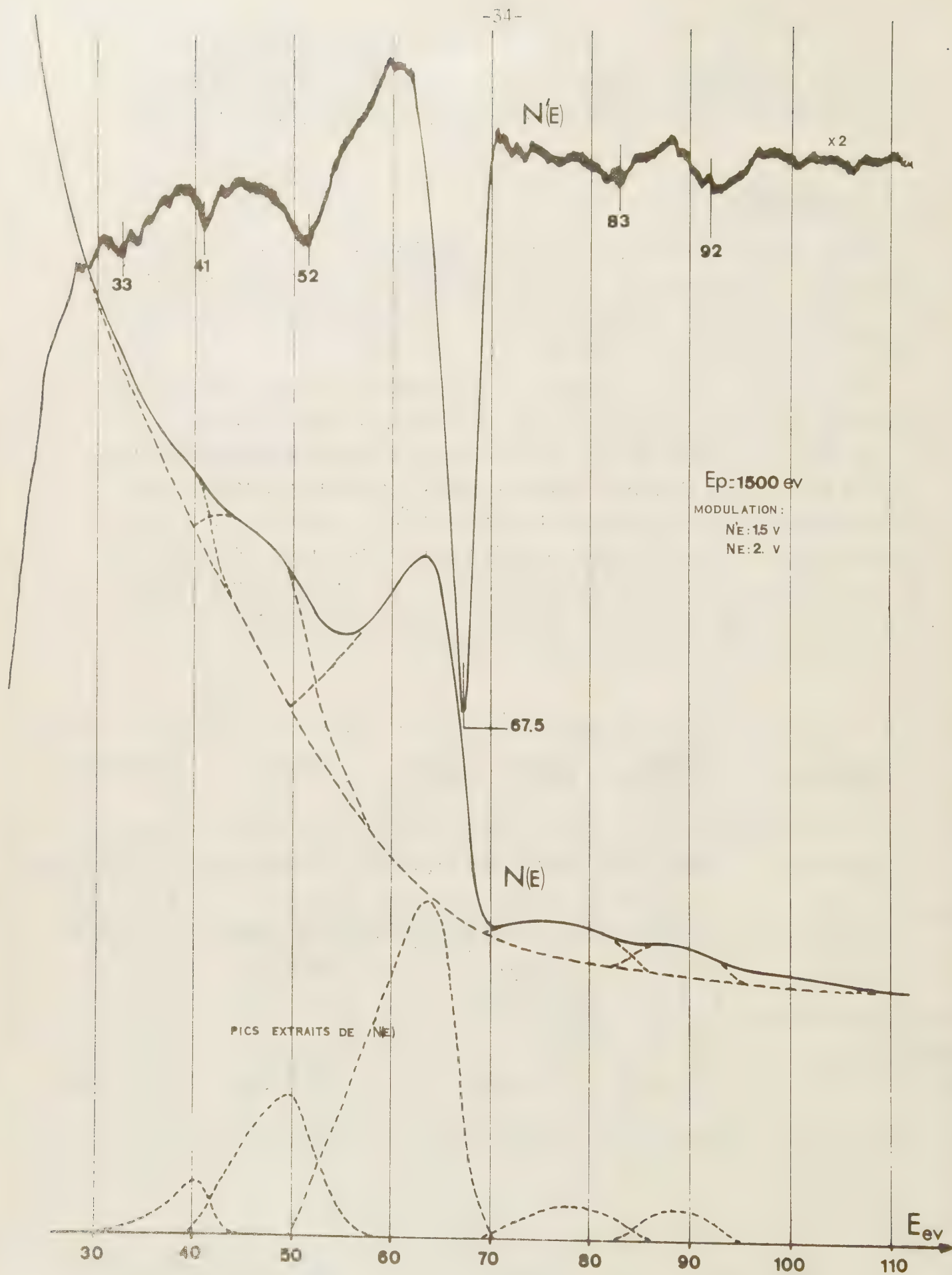
4.2 - SPECTRE AUGER

a) Nous avons représenté sur la Fig.18 les spectres Auger de l'aluminium propre et de l'aluminium oxydé ainsi que les diagrammes des niveaux d'énergie. Les densités d'états de la bande de conduction de Al et de valence de Al_2O_3 rapportées par Fomichev [54] sont indiquées.

Chacun de ces spectres est très proche de ceux obtenus par divers auteurs sur de l'aluminium évaporé [56], de l'aluminium monocristallin [22, 58, 24, 55] ou fracturé [57]. Le pic principal de chacun des deux spectres (67,5 eV pour Al , 54 eV pour l'aluminium oxydé) est attribué sans ambiguïté aux transitions $L_{23}VV$. Le déplacement en énergie du pic Auger de 67,5 eV pour l'aluminium à 54 eV pour l'aluminium oxydé est interprété comme résultant d'un déplacement des niveaux d'énergies externes en raison de la présence d'oxygène. La position des pics observés par différents auteurs et leur identification sont indiquées en électrons-volts dans le tableau :

	QUINTO ROBERTSON [55]	SULEMAN PATTINSON [56]	JENKINS CHUNG [22]	POWELL WOODRUFF [57]	GUENNOU [58]	NOS RESULTATS
minium	81 $L_{23}VV+\hbar\omega_p$ 67 $L_{23}VV$ 52 $L_{23}(Al)V(o)V(o)$ 9 $L_1L_{23}V$	82 $L_{23}VV+\hbar\omega_p$ 67 $L_{23}VV$ 52 $L_{23}VV-\hbar\omega_p$	83 $L_{23}VV+\hbar\omega_p$ 67,5 $L_{23}VV$ 52 $L_{23}VV-\hbar\omega_p$ 40,7 $L_1L_{23}V$ 33 $L_{23}VV-2\hbar\omega_p$	83 $L_{23}VV+\hbar\omega_p$ 67 $L_{23}VV$ 51 $L_{23}VV-\hbar\omega_p$	84,5 $L_{23}L_{23}-L_{23}VV$ 70 $L_{23}VV$ 55,5 $L_{23}VV-\hbar\omega_p$ 43 $L_1L_{23}V$	92 L_1VV 83Plâsaron ou $L_{23}L_{23}-L_{23}VV$ 67,5 $L_{23}VV$ 52 $L_{23}VV-\hbar\omega_p$ 41 $L_1L_{23}V$ 33
minium ydé	67 52 Pic de l'oxyde	67 54 45 oxyde 36	67,5 54 47,3 oxyde 39		57,5 $L_{23}VV$ 50 $L_{23}VV-\hbar\omega_s$ 40,5 $L_1L_{23}V$	67,5 54 47,5 oxyde 39

Tableau 1



PICS AUGER DE L'ALUMINIUM PROPRE SUR $N(E)$ ET SUR $N'(E)$ fig:19

b) Interprétation des pics Auger observés

Pour expliquer les pics "satellites" situés autour du pic principal à 67,5 eV, certains auteurs font intervenir différents mécanismes : perte d'énergie par excitation de plasmon, gain d'énergie de type interne résultant d'un couplage à N cors entre les électrons de conduction et les trous des coeurs, double ionisation du niveau L_{23} . Pour essayer de mieux comprendre les origines des pics observés, le pic Auger L_{23}^{VV} étant relativement intense, nous l'avons étudié directement sur la courbe $N(E)$ après l'avoir amplifié. Fig.19. A partir de cette courbes expérimentale, les différents pics contribuant au spectre ont été séparés du fond continu de façon empirique. On distingue de chaque côté du pic L_{23}^{VV} dont le maximum est à 63 eV, deux pics nettement moins intenses.

- Pic L_{23}^{VV}

Les deux électrons de la bande de conduction qui participent à la transition L_{23}^{VV} peuvent a priori provenir de n'importe quel niveau à l'intérieur de la bande. Quand, comme c'est le cas de l'aluminium, les électrons de la bande de conduction se conduisent assez bien comme un gaz d'électrons libres, les charges positives dues aux trous créés dans une couche interne subissent un effet d'écrantage par les électrons de conduction eux-mêmes. Dans ce cas, Jenkins [59] préconise, pour le calcul de l'énergie des électrons Auger, l'emploi de la formule la plus simple :

$$E_{L_{23}^{VV}} = E_{L_{23}} - E_V - E_V. \text{ Pour l'aluminium } E_{L_{23}} = 77 \text{ eV } 4,2 < E_V < 14,9$$

$$\text{donc } 47,2 < E_{L_{23}^{VV}} < 68,6 \text{ eV}$$

Le pic Auger peut donc avoir une largeur égale au double de la largeur de la bande. En fait comme le montre l'observation (Fig. 19) il existe des énergies préférentielles qui peuvent traduire la forme de la courbe des densités d'états. Une technique de déconvolution [60] devrait permettre d'exploiter ces résultats. Cependant, il est difficile d'entirer des informations précises car la diffusion inélastique des électrons Auger, lors de leur transport vers la surface, risque de noyer les structures qui pourraient apparaître.

- Pic $L_1 L_{23}^V$

En employant la même formule que pour le pic L_{23}^{VV} , on trouve que les électrons Auger de cette transition peuvent avoir une énergie comprise entre

30 eV et 40,7 eV. Le pic à environ 40 eV peut donc être identifié comme étant dû au moins en partie à cette transition.

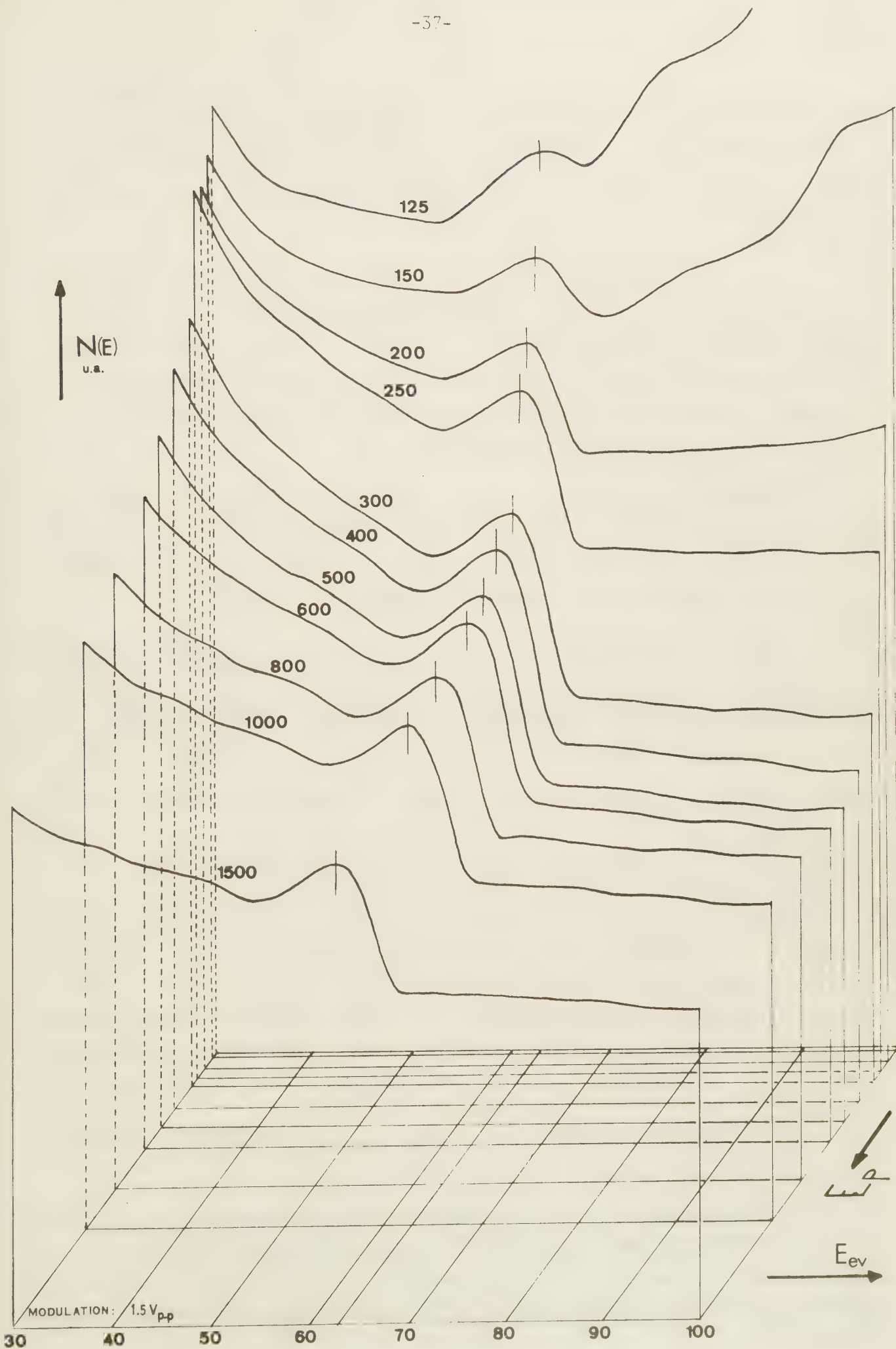
L'interprétation des autres pics est beaucoup moins évidente.

. Les pics observés, côté basse énergie du pic Auger $L_{23}VV$ peuvent résulter des électrons Auger ayant subi des pertes discrètes d'énergie en excitant des plasmons. C'est ainsi que le pic à 49 eV sur $N(E)$ et 52 eV sur $N'(E)$ peut être dû aux électrons Auger $L_{23}VV$ ayant excité un plasmon de volume ($\hbar\omega_p = 15,5$ eV) ; le pic à 33 eV sur $N'(E)$ serait constitué des électrons Auger $L_{23}VV$ ayant excité deux plasmons de volume. De même des électrons Auger ayant excité un plasmon de surface ($\hbar\omega_s = 10,5$ eV) pourraient être à l'origine de l'ondulation à 57 eV sur $N'(E)$, et des électrons Auger ayant excité un plasmon de volume et un plasmon de surface pourraient participer au pic observé à 41 eV sur $N'(E)$

. Le pic à 92 eV sur $N'(E)$ n'est mentionné par aucun autre auteur. Pour la plupart [22,58] le spectre Auger n'est pas figuré jusqu'à cette énergie dans leur publication et lorsqu'il est figuré [57] , le pic apparaît moins précisément que dans nos résultats. Nous avons vérifié que ce pic ne pouvait être attribué à une impureté : son énergie ne pourrait correspondre qu'à des pics Auger de faible intensité et les pics plus intenses de l'élément auquel il serait attribué n'apparaissent pas. Il semble donc bien caractéristique de l'aluminium propre ; on peut remarquer que ce pic est apparu sur $N'(E)$ surtout après recuit en même temps que le pic à 42 eV (spectres Auger (7) et (8) Fig.16). Il pourrait être attribué à la transition L_1VV bien que théoriquement ces électrons Auger ont une énergie comprise entre 92,1 et 113,5 eV.

La position en énergie du pic à 83 eV a suggéré à plusieurs auteurs (tableau 1) qu'il pouvait être dû à des électrons Auger $L_{23}VV$ ayant gagné une énergie $\hbar\omega_p$ lors de l'excitation d'un plasmon de volume. Plus précisément, Hedin et Lundquist [43] ont montré qu'une excitation quasi-particulaire (le plasmaron) pouvait prendre naissance à une énergie de l'ordre de $1,5 \hbar\omega_p$ en dessous de l'énergie du trou et constituer un satellite de celui-ci. Cette quasi-particule correspond à un trou excité, c'est-à-dire à un couplage du type N corps entre un trou dans le coeur et une oscillation collective du gaz d'électrons. Ce plasmaron peut également s'amortir par effet Auger [61].

En examinant les spectres de pertes caractéristiques, on s'aperçoit que pour des énergies primaires de l'ordre de grandeur de l'énergie des électrons Auger $L_{23}VV$, le nombre de plasmons de surface créé est supérieur au



EVOLUTION DU PIC AUGER $L_{23}VV$ AVEC L'ENERGIE PRIMAIRE E_p fig:20

nombre de plasmon de volume. De même dans le pic des secondaires vrais les gains d'énergie observés (§ 4) semblent faire intervenir à la fois les plasmons de surface et les plasmons de volume. Or on n'observe pas nettement dans le spectre Auger d'électrons $L_{23}VV$ ayant perdu ou gagné l'énergie $\hbar\omega_s = 10,5$ eV d'un plasmon de surface.

Une autre explication possible pour interpréter le pic à 83 eV serait une double ionisation du niveau L_{23} dont l'énergie augmenterait d'environ 15 eV d'après des résultats d'émission X [62,63]. Cette interprétation a été proposée pour les spectres de Mg et Al [58] et ceux de Al, Si et P [64]. Pour le Silicium, l'étude de l'intensité du pic satellite en fonction de l'énergie primaire semble confirmer cette hypothèse de double ionisation [64].

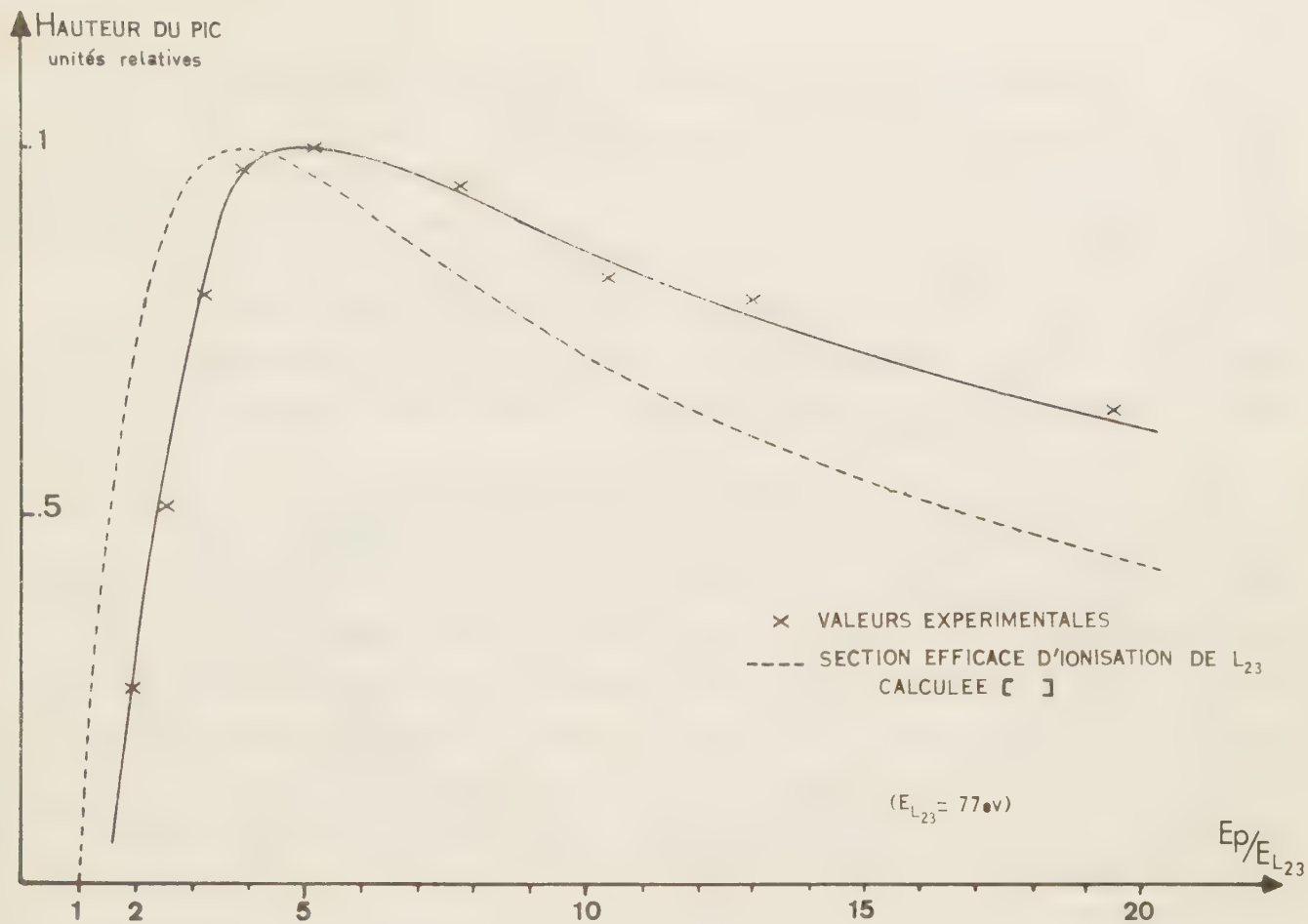
Pour tenter de démontrer l'existence de gain d'énergie de plasmon par des électrons Auger $L_{23}VV$ Jenkins et al [65] ont étudié le spectre Auger de différents éléments. Si, Al, Mg, Be. Pour chacun de ces éléments, ils ont observé l'existence de pic "satellites" côté haute énergie du pic $L_{23}VV$.

Pour Si, Al, Mg l'interprétation par un gain de plasmon ou par une double ionisation du niveau L_{23} donne approximativement la même valeur et correspond à la position du pic satellite observé pour chacun d'eux. Dans ses calculs, Jenkins prend pour valeur de l'énergie de liaison du niveau L_{23} d'un élément de numéro atomique Z en présence d'une lacune sur ce niveau, l'énergie intermédiaire :

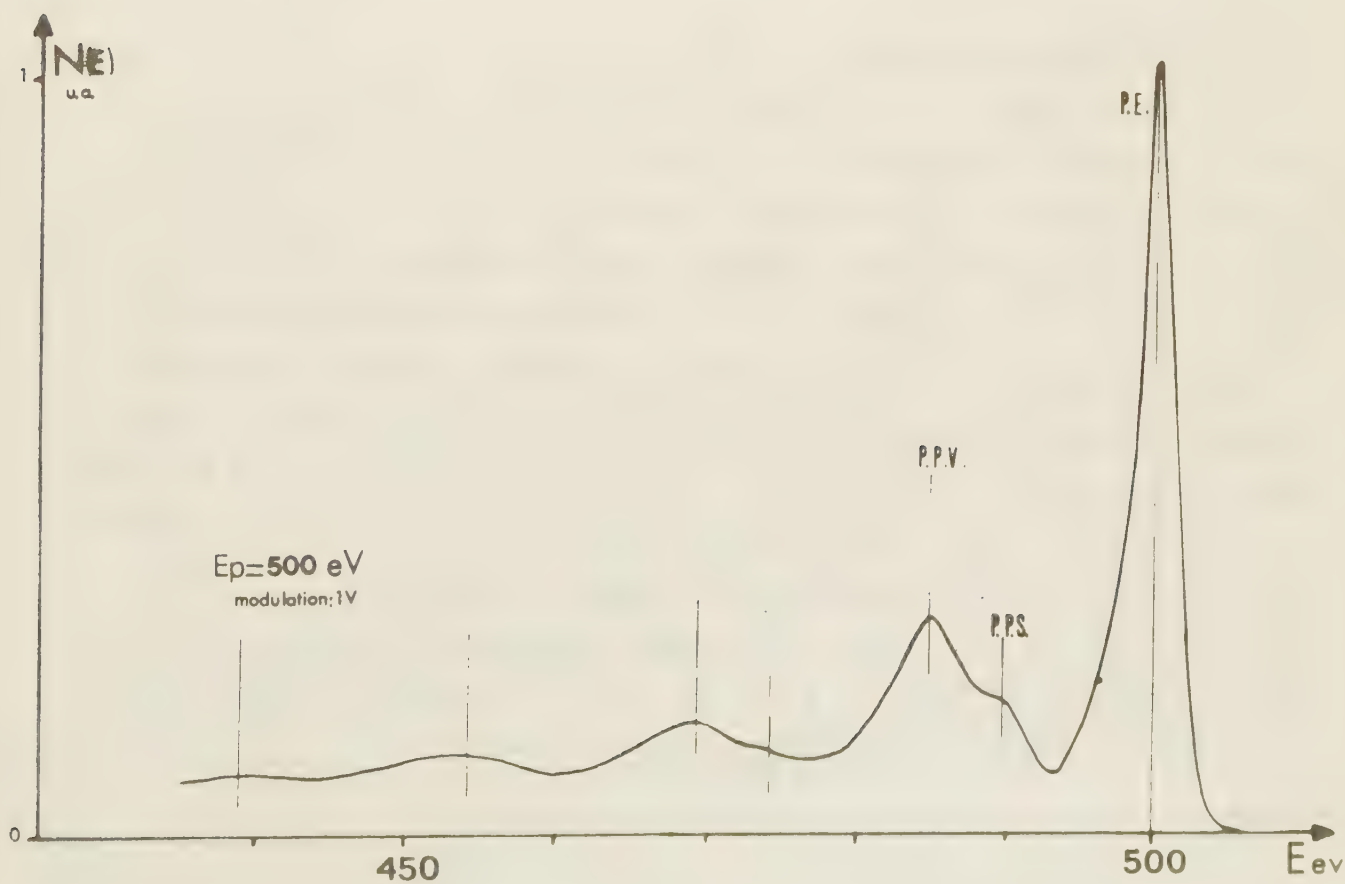
$$\frac{E_{L_{23}}(Z) + E_{L_{23}}(Z+1)}{2}$$
 . Par contre dans le cas du Beryllium [65] il observe deux satellites d'énergies distinctes, l'énergie de l'un pouvant correspondre à un gain égal à l'énergie d'un plasmon de volume, l'autre à une double ionisation du niveau L_{23} . Les intensités de ces pics sont très faibles (0,5 % du pic Auger principal) par rapport aux pics satellites observés sur Si, Mg, Al (2 à 3 % du pic principal). On peut donc penser que dans le cas de l'aluminium, les deux effets s'ajoutent pour donner un pic plus marqué mais dont l'intensité reste trop faible pour qu'on puisse l'étudier en fonction de l'énergie primaire et préciser son origine.

c) Variation de la hauteur du pic Auger $L_{23}VV$ en fonction de l'énergie primaire.

Le pic Auger $L_{23}VV$ de l'aluminium propre a été enregistré sur la courbe $N(E)$ pour différentes énergies primaires entre 125 et 1 500 eV (Fig.20). Tous les pics ont été tracés dans les mêmes conditions, les réglages de la détection restant inchangés, le courant primaire ne variant pas plus de 4 % avec l'énergie primaire.



HAUTEUR DU PIC AUGER $L_{23}VV$ EN FONCTION DE L'ENERGIE PRIMAIRE fig: 21



PERTES CARACTERISTIQUES

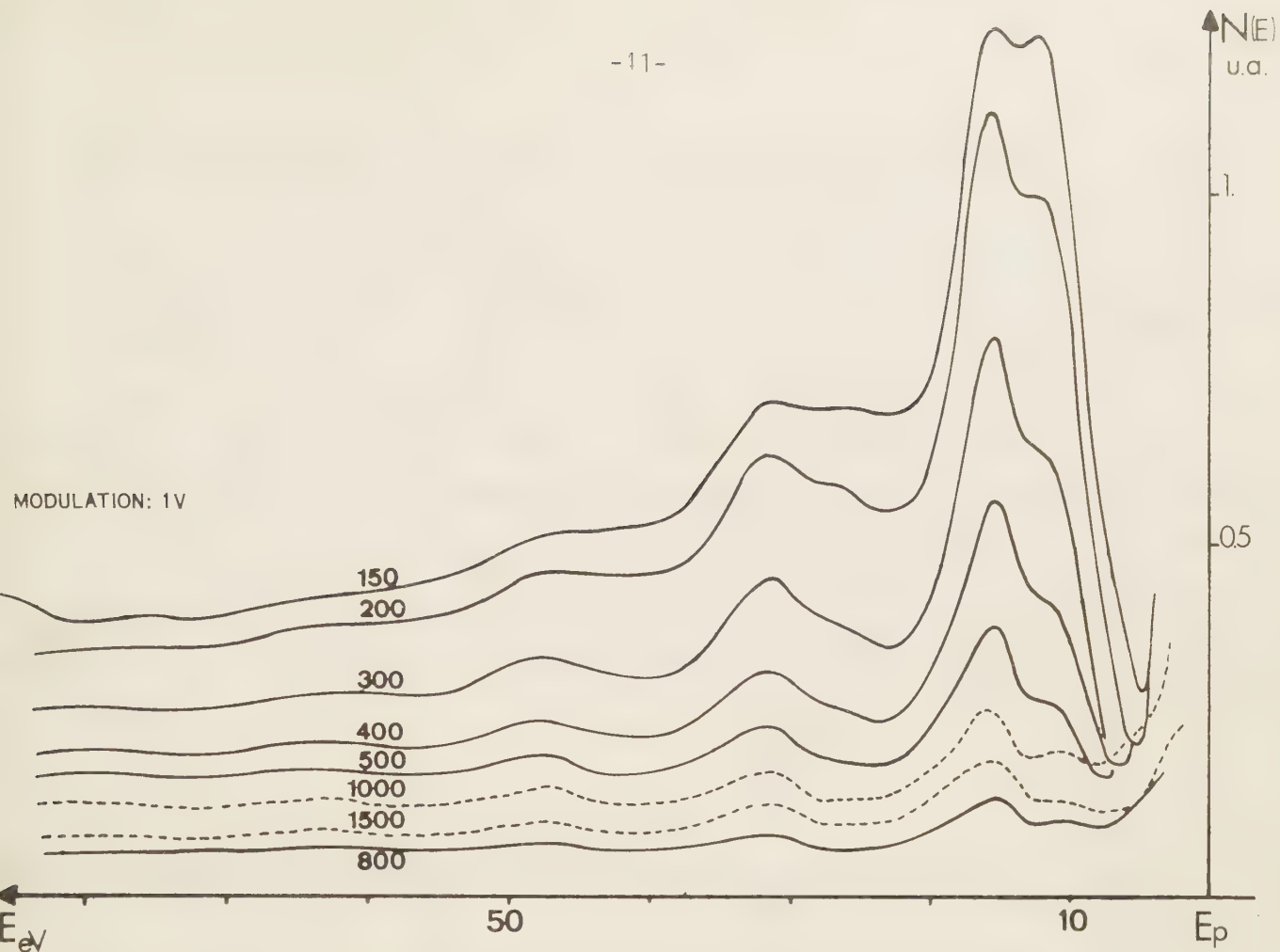
fig: 22

La forme du pic Auger ne subissant pas de très fortes variations, la hauteur du pic Auger a été prise comme paramètre lié à l'intensité de la transition. La hauteur du pic devrait mieux refléter le nombre d'électrons Auger émis que la hauteur pic à pic sur la dérivée. La courbe obtenue de la hauteur de pic en fonction de l'énergie primaire (Fig.21) montre qu'on obtient un maximum d'électrons Auger émis pour une énergie primaire d'environ 400 eV soit à peu près 5 fois l'énergie d'ionisation du niveau L_{23} (77 eV) de l'aluminium. Le seuil d'émission Auger est situé à une énergie primaire de l'ordre de 100 eV.

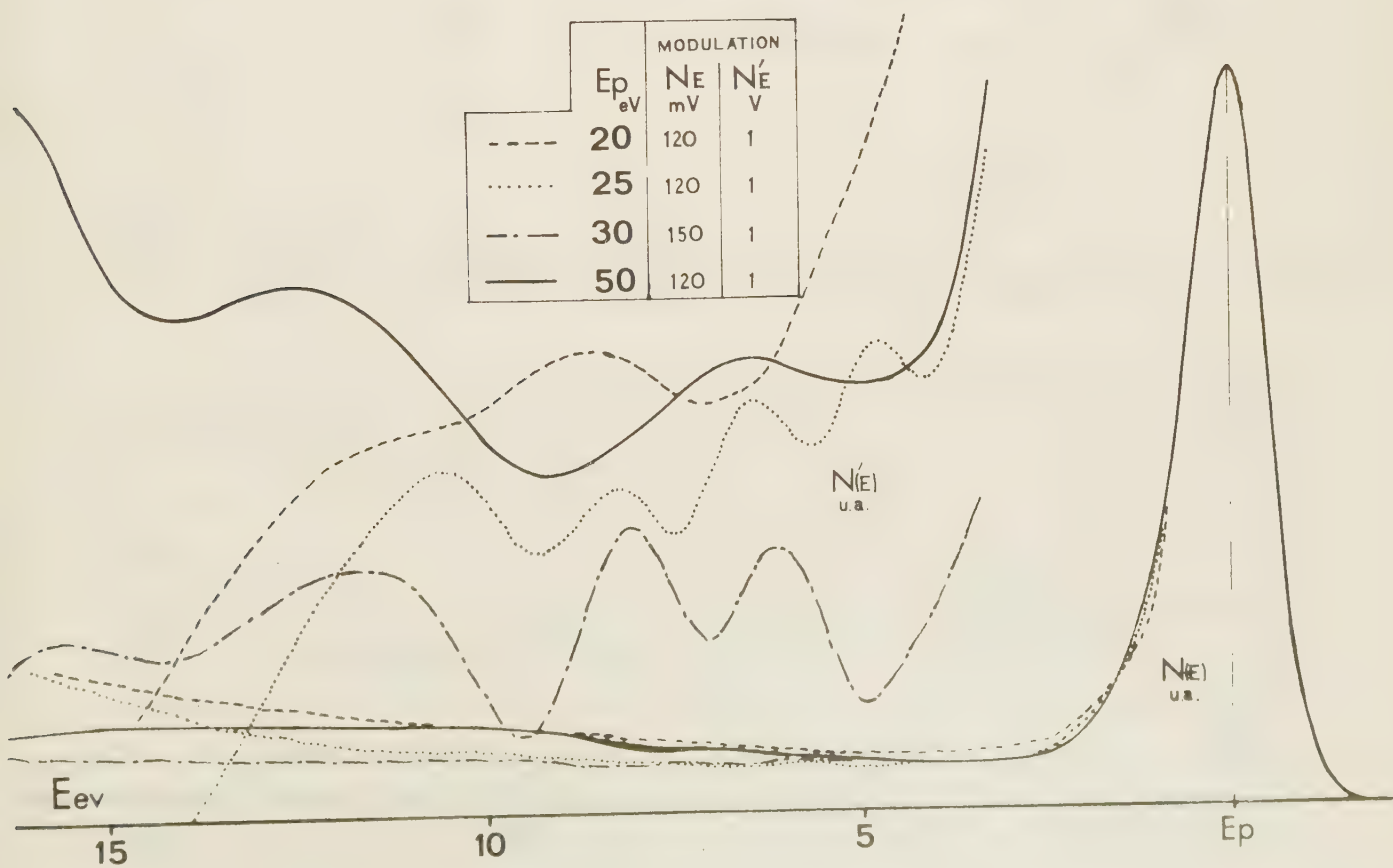
On peut comparer cette courbe à la section efficace d'ionisation du niveau L_{23} calculée par Ganachaud et Cailler [36] à partir d'une formule semi-empirique de Grynski [44] pour l'étude théorique de l'émission électro-nique secondaire de l'aluminium. Les deux courbes normalisées ne sont pas semblables. Leurs maxima sont décalés d'une centaine d'eV ; la section efficace croît plus vite avant son maximum et décroît plus vite ensuite. C'est également ce qui a été observé pour la transition $L_{23}VV$ du silicium [6]. Un calcul plus précis pour comparer les courbes théorique et expérimentale nécessiterait la prise en compte de l'ionisation du niveau initial L_{23} de la transition Auger, par les électrons rétrodiffusés. Cependant la courbe de section efficace théorique proposée ne peut être prise comme une référence absolue, ce qui risquerait de fausser sa comparaison avec la courbe expérimentale observée ici.

4.3 - PERTES CARACTERISTIQUES

Nous avons étudié les pertes caractéristiques de l'aluminium et trouvé des spectres correspondant aux observations antérieures [5,21,57]. Le spectre de pertes caractéristiques se présente comme une succession de pics très marqués régulièrement espacés et dont l'intensité s'atténue lorsque l'énergie de la perte augmente (Fig.22). Ces pics correspondent à des électrons primaires qui ont perdu des quantités discrètes d'énergie en excitant un plasmon de surface, ou bien un ou plusieurs plasmons de volume, ou bien n plasmons de volume et un plasmon de surface. Dans ces conditions, ces pics sont séparés du pic primaire d'une quantité $(n+1) 15,5$ eV ou $(n \times 15,5$ eV + $10,5$ eV (n entier positif ou nul)). Nous obtenons donc comme énergie du plasmon de volume $\hbar\omega_p = 15,5$ eV et comme énergie du plasmon de surface $\hbar\omega_s = 10,5$ eV. Ces valeurs sont en accord avec les résultats expérimentaux antérieurs et proches des valeurs théoriques $\hbar\omega_p = 15,7$ eV et $\hbar\omega_s = 11,1$ eV, calculées dans l'approximation des électrons libres.

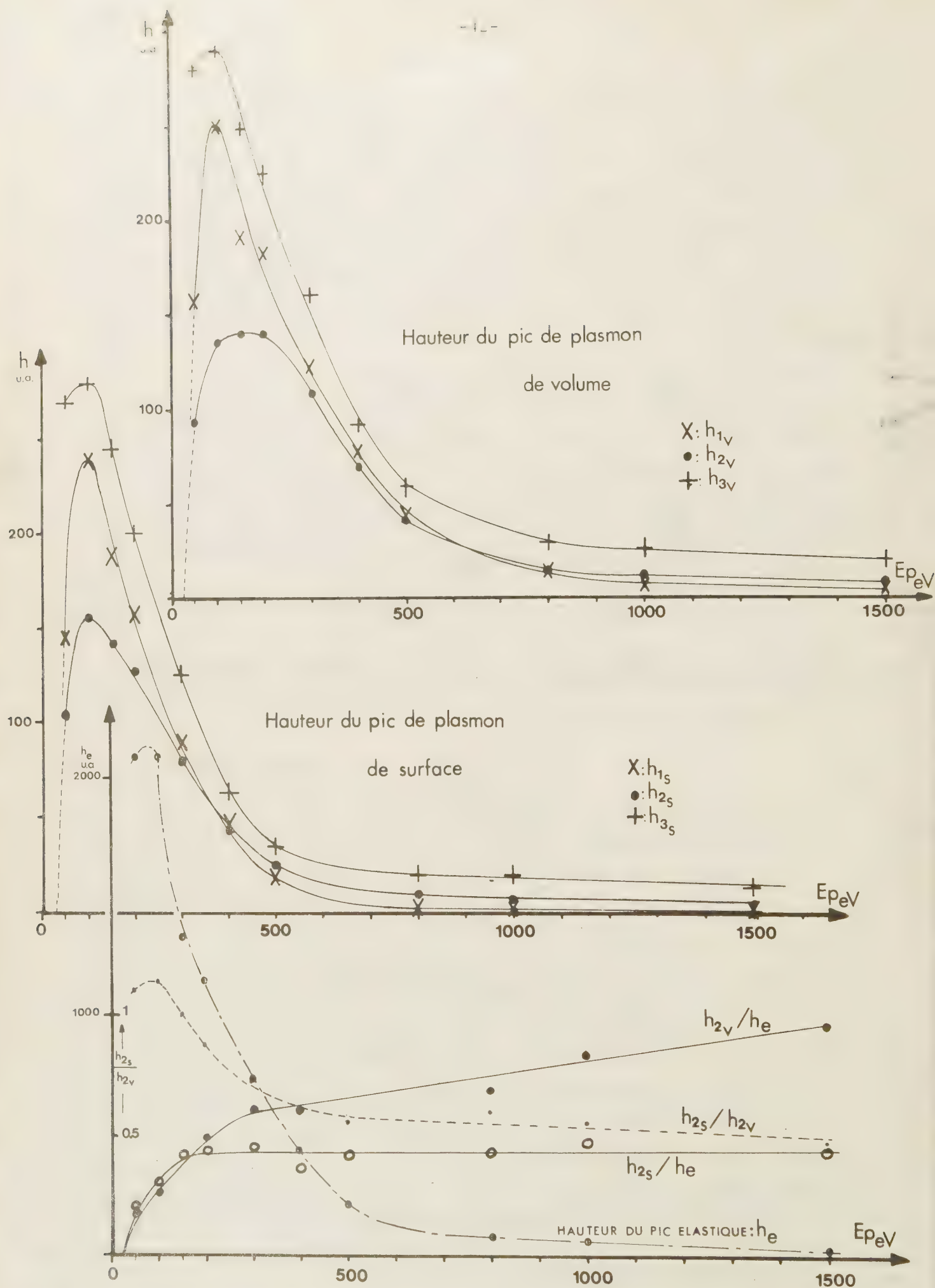


PERTES D'ENERGIE CARACTERISTIQUE EN FONCTION DE L'ENERGIE PRIMAIRE fig:23



PERTES CARACTERISTIQUES ET DERIVEES

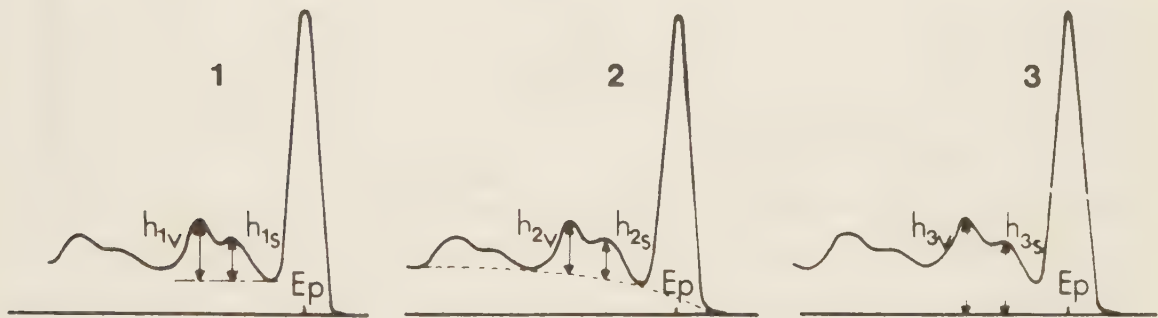
fig:24



Hauteur des pics de plasmon en fonction de l'énergie primaire fig:25

Etude des pertes caractéristiques en fonction de l'énergie primaire -

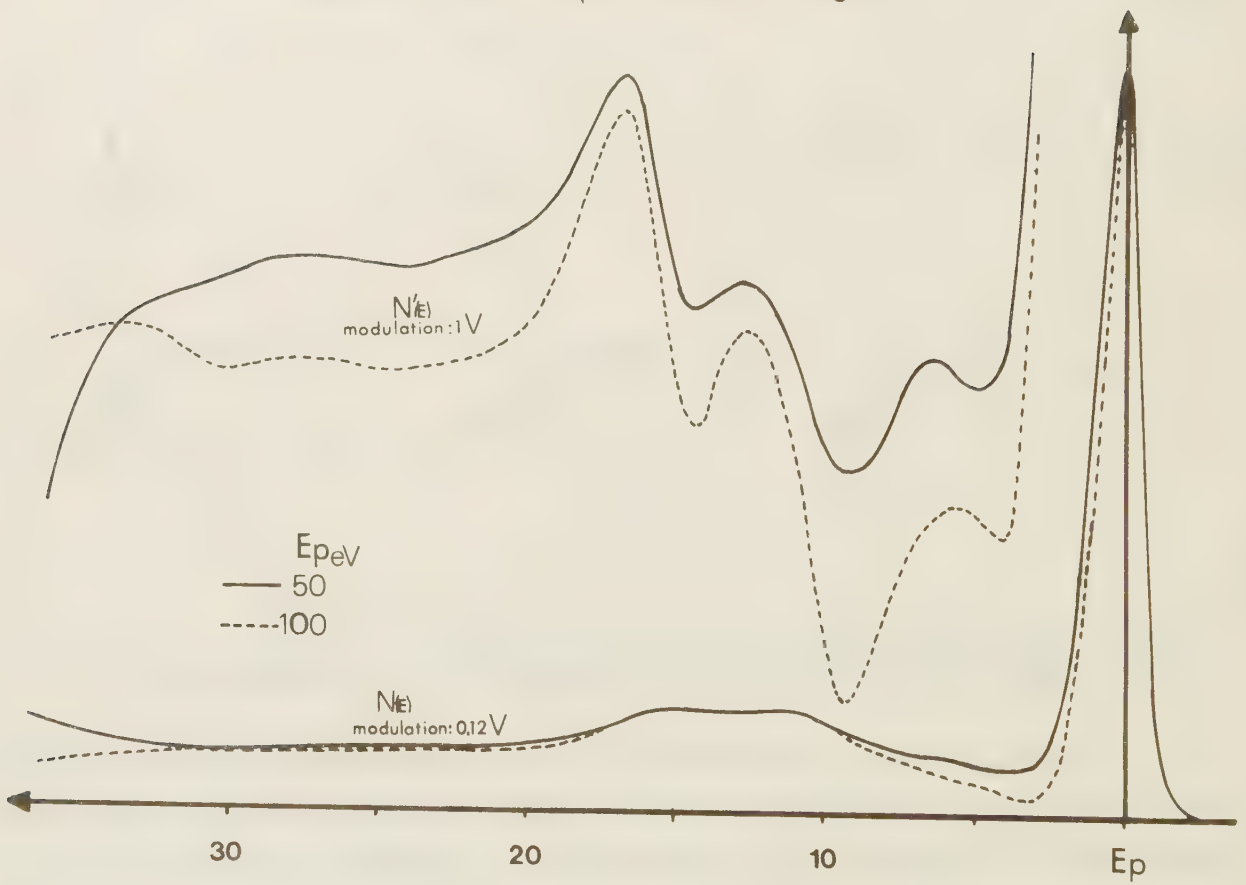
Nous avons tracé les spectres de pertes caractéristiques $N(E)$ pour des énergies primaires comprises entre 150 et 1 500 eV (Fig.23). Nous avons également tracé des spectres $N(E)$ accompagnés de leur dérivée $N'(E)$ pour des énergies primaires de 20 à 100 eV (Fig.24) afin de déterminer les seuils de création de plasmons. On remarque que les pics de pertes caractéristiques montrent une forme générale commune, mais leur intensité dépend fortement de l'énergie primaire. Il est cependant difficile à partir des courbes obtenues de connaître précisément l'intensité d'un pic de plasmon. En effet, ces pics de pertes se superposent au fond continu constitué des électrons rétrodiffusés dont la contribution ne peut être qu'estimée. Pour mesurer l'intensité des pics de plasmon, nous avons choisi de retenir trois paramètres, les hauteurs h_1 , h_2 , h_3 , figurées sur le schéma suivant :



Chacune de ces valeurs a des avantages et des inconvénients :

Dans le cas (1) la mesure est précise, une estimation du fond continu n'est pas nécessaire mais par contre les intensités sont en général sous estimées et sont influencées par la largeur du pic élastique. Dans le cas (2), il faut estimer le fond continu de façon empirique, l'intensité réelle des pics est mieux rendue mais la mesure est peu précise. Dans le cas (3) les variations d'intensité du fond continu sont incluses dans les mesures et les intensités des pics de plasmon sont surestimées. La forme des pics varie peu avec l'énergie et des mesures d'intensité plus compliquées par les aires donneraient sans doute, comme en spectroscopie Auger [66] des résultats voisins de ceux obtenus en prenant le paramètre h_2 . Nous aurions pu également prendre pour paramètre les hauteurs pic à pic de la dérivée, ce qui augmenterait la sensibilité et la

Pertes Caracteristiques $N(E)$ et $N'(E)$ fig:26



précision de la lecture, mais ne rendrait pas bien compte des variations relatives de l'intensité du plasmon de surface par rapport à celle du plasmon de volume. On a pu noter également que ces variations d'intensités peuvent provoquer le déplacement des maxima des pics de plasmons observés à cause de leur chevauchement dû à leur dispersion en énergie.

Les figures représentent les variations d'intensités des pics de plasmon de volume et de surface, mesurées par h_1 , h_2 , h_3 . Sur la figure, on a représenté également l'intensité du pic élastique mesurée par sa hauteur h_e , les intensités relative $\frac{h_2}{h_e}$ des pics de plasmon ainsi que les rapports d'intensités du pic de plasmon de surface et de volume mesurées par le paramètre h_2 .

Bien qu'il y ait des différences importantes en valeur absolue, les courbes ont la même allure quelle que soit la méthode utilisée pour mesurer la hauteur des pics de perte. Les intensités de ces pics croissent très vite avec l'énergie primaire jusqu'à une énergie d'environ 100 eV. Au delà de cette valeur, ils commencent à décroître mais plus lentement. Les hauteurs de pics de plasmon normalisées par rapport à la hauteur du pic élastique ont un comportement différent. Pour le plasmon de volume, l'accroissement rapide avec E_p jusqu'à 300 eV se poursuit au delà de cette valeur mais de façon plus modérée. Pour le plasmon de surface, l'intensité relative du pic atteint son maximum pour $E_p = 150$ eV et ne subit plus de variation au delà de cette valeur quand l'énergie primaire augmente. D'autre part, l'intensité du pic de plasmon de surface est légèrement supérieure à celle du plasmon de volume pour $E_p < 150$ eV, puis décroissant plus vite quand E_p augmente, elle tend à se stabiliser à environ 0,5 fois l'intensité du plasmon de volume lorsque E_p devient supérieur à 500 eV.

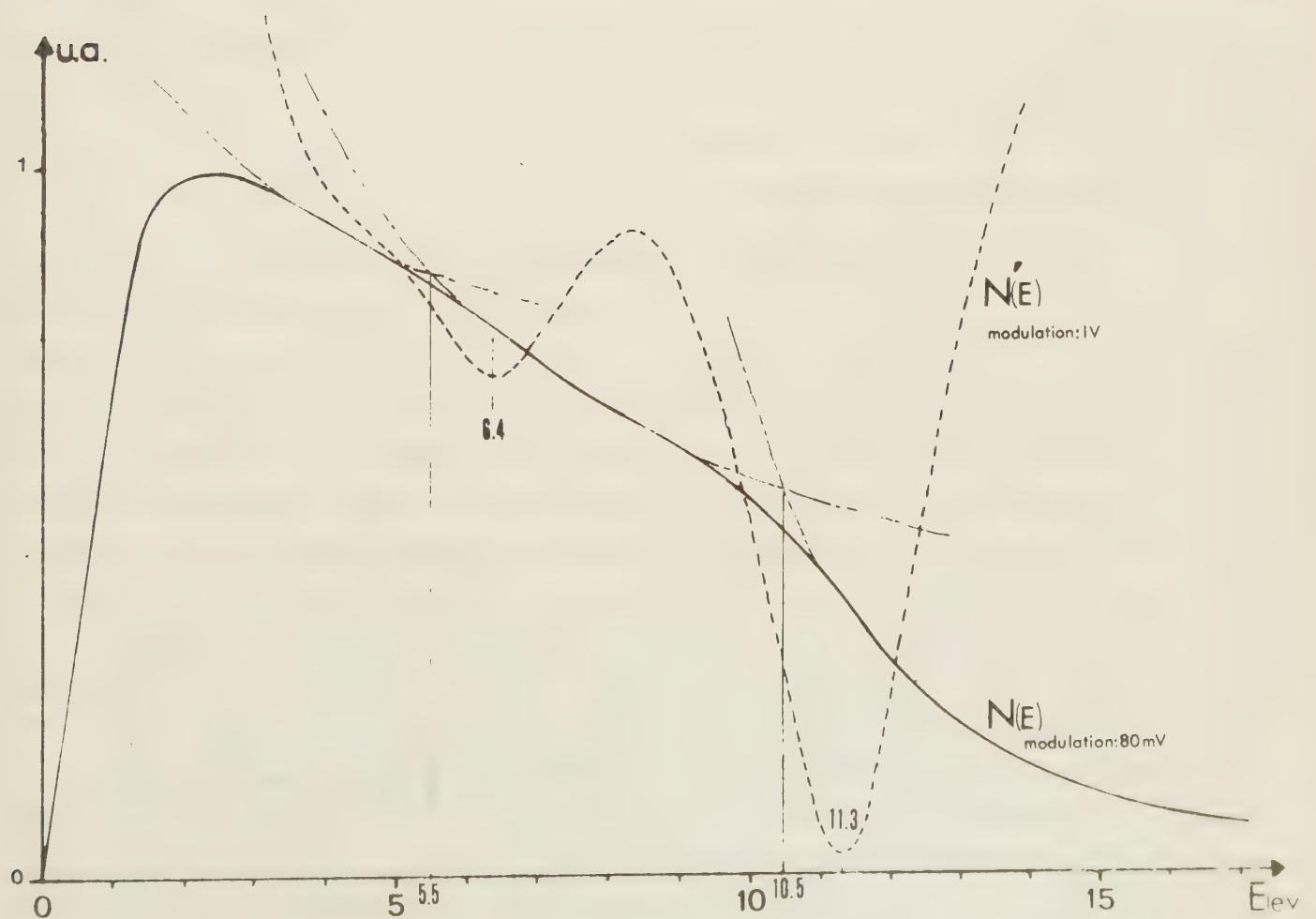
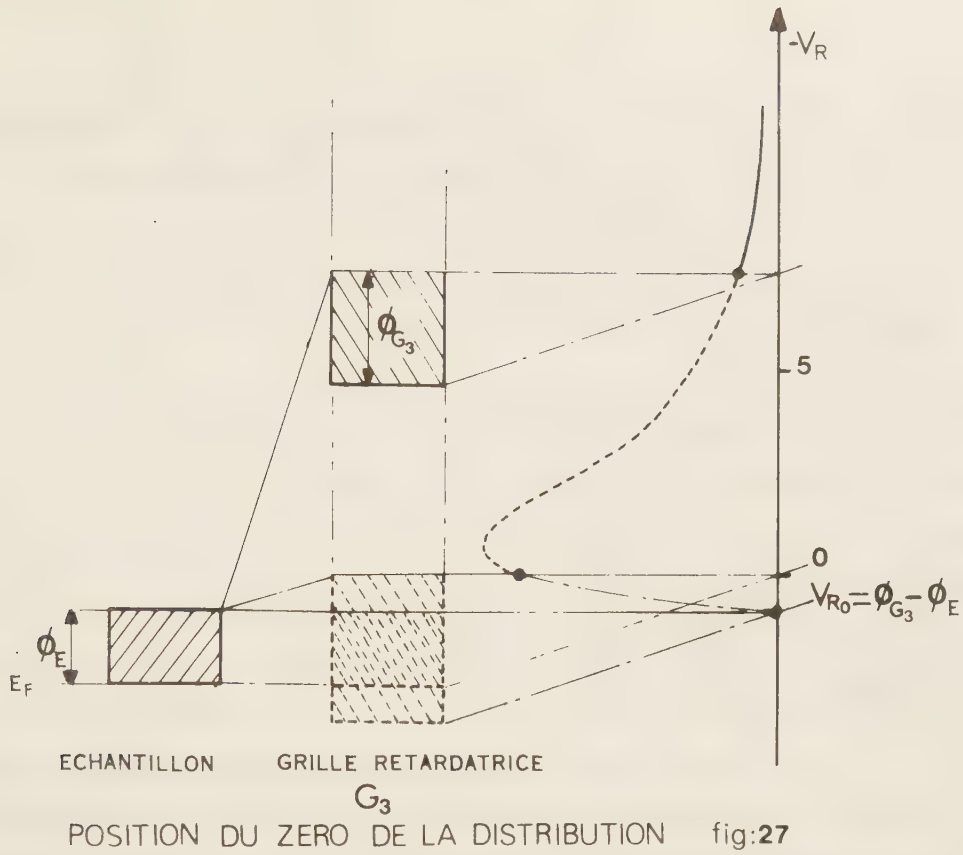
Les courbes Fig.24 obtenues pour de faibles énergies primaires, permettent de préciser les énergies seuils de création de plasmon. Les pics caractéristiques de la perte de plasmon de surface et de la perte de plasmon de volume sont représentées Fig.25 sur la dérivée pour des énergies primaires de 50 eV et 100 eV. A ces énergies, ils sont accompagnés d'une perte caractéristique à environ 5 eV. On constate que ces pics existent encore pour $E_p = 30$ eV, le pic dû au plasmon de volume étant toutefois fortement atténué. Pour une énergie primaire de 25 eV, le pic de plasmon de volume se situe dans le pic des vrais secondaires (Fig.26) et le pic de plasmon de surface est moins marqué. A une énergie primaire de 20 eV le pic de plasmon de volume n'est plus visible, celui dû au plasmon de surface n'est plus identifiable à cause de la proximité du pic des vrais secondaires. L'énergie primaire minimale pour créer des plasmons est donc de l'ordre de 20 eV, un peu moins de 20 eV pour exciter un plasmon de surface et un peu plus de 20 eV pour exciter un plasmon de volume.

Les courbes des intensités des plasmons de volume et de surface, normalisées par la hauteur du pic élastique et les énergies seuils pour la création des plasmons, sont en bon accord avec celles obtenues par Thirlwell [18]. Cet auteur a utilisé pour ses mesures un analyseur à 127° dont l'angle d'ouverture était de $1^\circ 40'$ et s'est limité à des énergies primaires inférieures à 300 eV. Les mesures faites par Allié [67] et Allié et Al [24] peuvent expliquer les différences entre résultats expérimentaux. Elles montrent d'une part, l'importance de l'angle de collection de l'analyseur de l'angle d'incidence du faisceau primaire par rapport aux directions cristallographiques du cristal et d'autre part, des variations non monotones des intensités de pertes caractéristiques avec l'énergie primaire.

4.4 - DISTRIBUTIONS ENERGETIQUES

4.1 - Evolution du pic secondaire au cours du nettoyage

Le pic des vrais secondaires est représenté Fig.17 à trois stades principaux du nettoyage. Lorsque la surface est oxydée (a), lorsqu'il ne reste que des traces d'oxytène (b) et lorsque la surface est "propre" (c). L'évolution de ses caractéristiques est donnée sur le schéma 15. Une variation du travail de sortie de l'échantillon se traduit par un déplacement du zéro de la distribution (schéma 27) dont la position est notée V_{R0} par rapport au potentiel appliqué sur les grilles retardatrices. A tous les stades du nettoyage V_{R0} reste positif, le travail de sortie de l'échantillon reste donc toujours inférieur à celui des grilles ($\phi_6 \approx 5$ eV). Au premier traitement (schéma 15) V_{R0} a augmenté de 0,6 eV en raison d'une diminution égale du travail de sortie de l'échantillon. Cette diminution du travail de sortie se traduit également sur le pic secondaire de la distribution énergétique par une diminution de la largeur à mi-hauteur et un déplacement du maximum vers les basses énergies. Des variations identiques du pic secondaire ont été observées par Palmberg [68] sur du germanium en abaissant le travail de sortie par un dépôt de sodium. Le deuxième traitement de l'échantillon (schéma 15) provoque l'augmentation du travail de sortie qui s'accompagne d'un élargissement du pic secondaire et d'un déplacement du maximum vers les hautes énergies. Cette augmentation du travail de sortie (0,7 eV) correspond aux mesures de Huber et Kirk [69] lorsqu'on passe d'une surface d'aluminium oxydée, en présence de vapeur d'eau, à une surface d'aluminium "propre". Cependant, cette variation du travail de sortie ne peut être seule responsable de la différence importante observée entre le pic secondaire de l'aluminium oxydé et celui de l'aluminium propre. L'apparition de la structure fine (Fig.17(b)) semble être la cause principale de ce changement. La présence d'une structure fine a déjà été mise en évidence sur la courbe dérivée $N'(E)$ par quelques auteurs. Nous



PIC SECONDAIRE ET DERIVEE. fig:28

avons également tracé la dérivée $N'(E)$ de la distribution (Fig. 28) ; la forme et la position des minima que nous avons observées sont en très bon accord avec les résultats de trois de ces auteurs (Tableau 2).

Auteurs	Pic 1 eV	Pic 2 eV
L.H.Jenkins et M.F.Chung [22]	5,5	10
B.D.Powell et D.P.Woodruff [57]	5,7	10,3
V.E.Henrich [70]	5,5	10,1
H.Guennou [7]	4	11,5
Nos résultats	5,6	10,5

Tableau 2

Toutes ces valeurs correspondent à des valeurs lues (potentiel retardateur) qui sont à corriger par la différence des travaux de sortie de l'analyseur et de l'échantillon. (Dans notre cas pour obtenir la valeur par rapport au zéro de la distribution, il faut ajouter 0,8 eV à la valeur lue).

Pour interpréter ces structures fines, plusieurs propositions ont été avancées, quatre d'entre elles peuvent être retenue et nous en présentons l'analyse dans le paragraphe qui suit.

4.2 - Interprétation de la structure fine

4.2.1 - Interprétation par la densité des états inoccupés

H. GUENNOU [71] a trouvé une analogie entre la courbe $\frac{dN(E)}{dE}$ qu'elle obtient et le spectre d'absorption K de l'aluminium. Ce spectre correspondrait sur une largeur d'une vingtaine d'électron-volts au-dessus du niveau de Fermi à la variation des densités d'états inoccupés [72] telles qu'a pu les calculer Connolly [73]. Selon H. Guennou, dans le mécanisme de l'émission électronique secondaire des collisions entre électrons excités et électrons de la bande de valence provoqueraient des transitions directes vers des états inoccupés d'énergie supérieure au travail de sortie. Les structures observées correspondraient donc à de fortes densités d'état inoccupés. Une interprétation identique a été donnée par Willis [74] pour les structures observées dans le spectre des vrais secondaires du graphite et qu'il a comparées avec un assez bon accord aux valeurs théoriques des densités d'état. Cependant les résultats obtenus par Guennou (tableau) sur la courbe $N'(E)$ ne sont pas en très bon accord avec ceux des autres auteurs. De plus, la courbe d'absorption K qui montre deux maxima situés respectivement à 6 et 13 eV au-dessus du niveau de Fermi présente peu d'analogie avec les différentes courbes d'émission secondaire.

Les trois autres interprétations proposées et que l'on analyse ci-après s'appuient sur l'observation suivante : les structures localisées sur la distribution énergétique $N(E)$, mesurées par rapport au niveau de Fermi (travail de sortie de l'aluminium $\phi_A \approx 4,2$ eV) correspondent assez bien aux valeurs $\hbar\omega_s = 10,5$ eV et $\hbar\omega_p = 15,5$ eV des énergies d'excitation des plasmons de surface et de volume observées dans les spectres de pertes caractéristiques (4.2).

4.2.2 - Interprétation par l'amortissement des électrons excités

Le pic des électrons secondaires vrais résulte d'un effet conjugué du processus de cascade des électrons dans le solide et du filtrage par la barrière de potentiel de surface. Celle-ci détermine la partie basse énergie du pic alors que la partie haute énergie est surtout représentative du processus de cascade. La forme de cette partie de courbe, quand elle ne contient pas de structure additionnelle peut être approchée par une loi de puissance [25]. Dans le cas de l'aluminium, en raison de la présence de la structure, il n'est pas possible d'utiliser une seule loi de puissance. Par contre, une bonne description peut être obtenue par une succession de 3 lois de puissance $N(E) = E^n$ (avec $n = -0,23$; $-0,74$, $-4,33$) qui se coupent aux énergies seuils dans le vide $E_1 = 5.5$ eV et $E_2 = 10.5$ eV, donc à des énergies seuils internes de 9.7 eV et 14.7 eV correspondant assez bien aux énergies de plasmon de surface et de volume. Selon Henrich [70] tant que les électrons ont dans le solide une énergie supérieure à $\hbar\omega_p = 15.5$ eV, ils peuvent être freinés en créant aussi bien des plasmons de volume que de surface ; le taux de pertes d'énergie est important et explique la forte pente $N(E)$ pour $E > \hbar\omega - \phi$. Lorsque les électrons ont une énergie dans le solide comprise entre $\hbar\omega_s$ et $\hbar\omega_p$ le mode d'excitation d'un plasmon de volume n'est plus possible, le taux d'amortissement est moins fort, la pente dans $N(E)$ est plus faible. Enfin, quand les électrons ont une énergie inférieure à $\hbar\omega_s$, ils ne peuvent plus créer ni plasmon de volume ni plasmon de surface, leur freinage est encore plus faible ce qui se traduit par une pente encore plus faible dans la courbe $N(E)$. Cependant, cette explication suppose qu'un électron puisse créer un plasmon de volume (ou de surface) s'il a une énergie mesurée par rapport au niveau de Fermi supérieure à 15,5 eV (ou 10,5 eV) et ne peut plus si son énergie devient inférieure à cette valeur. Or nous avons observé dans l'étude des pertes caractéristiques (4.2) que lorsque l'énergie primaire (mesurée par rapport au niveau du vide) décroît en dessous de 50 eV, l'intensité des pics de plasmon diminue fortement et que ces pics disparaissent pratiquement quand cette même énergie primaire devient inférieure à 25 eV (soit ≈ 29 eV/niveau de Fermi). Les variations dans $N(E)$ devraient donc se produire vers 20-25 eV et non pas à 10,5 eV. De plus, elles ne devraient pas être très marquées puisque l'effet de création

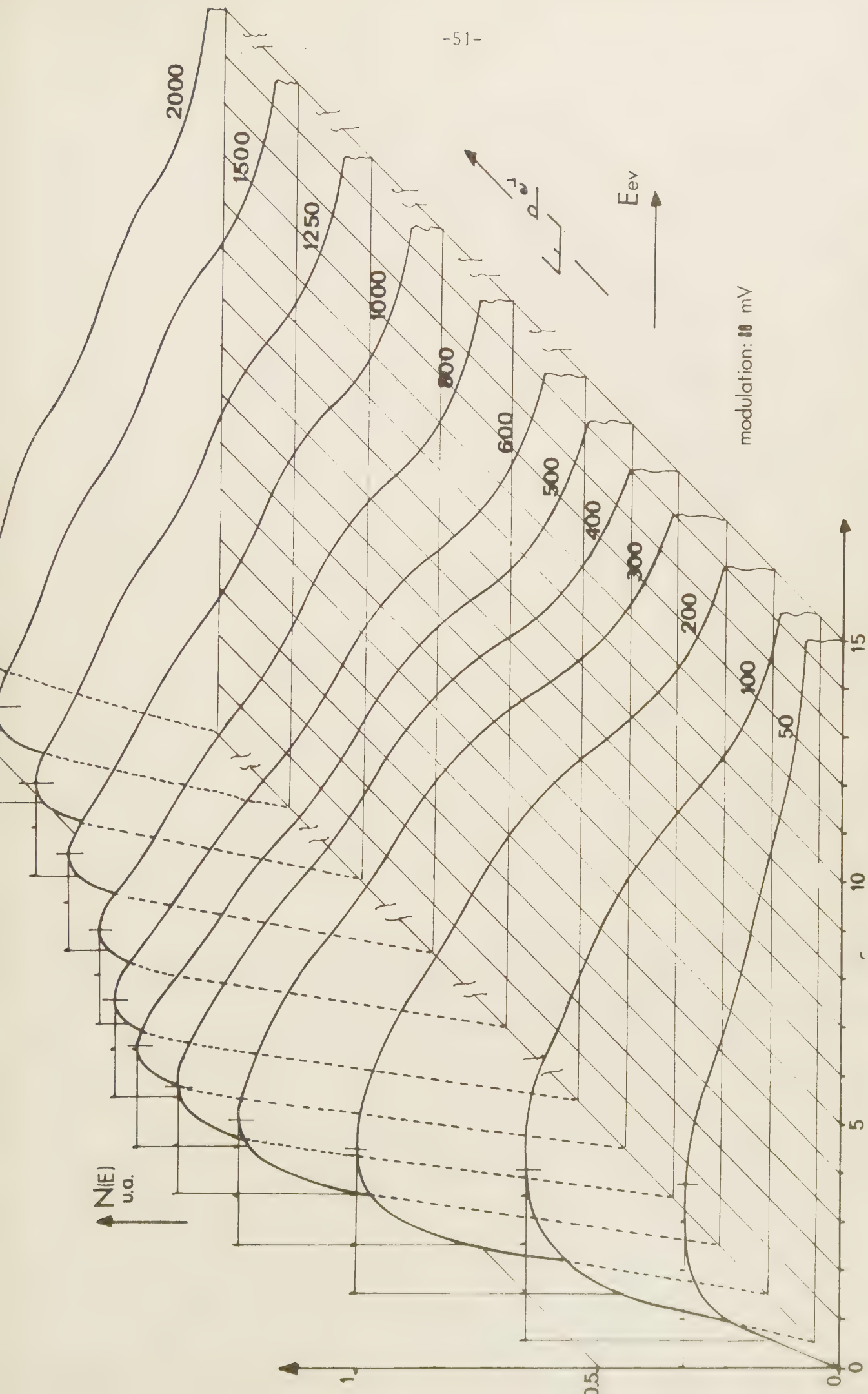
des plasmons est devenu très faible vers cette énergie. L'observation des structures n'est donc pas en accord avec cette interprétation.

4.2.3 - Interprétation par le gain d'une énergie de plasmon des électrons excités au-dessus de Fermi

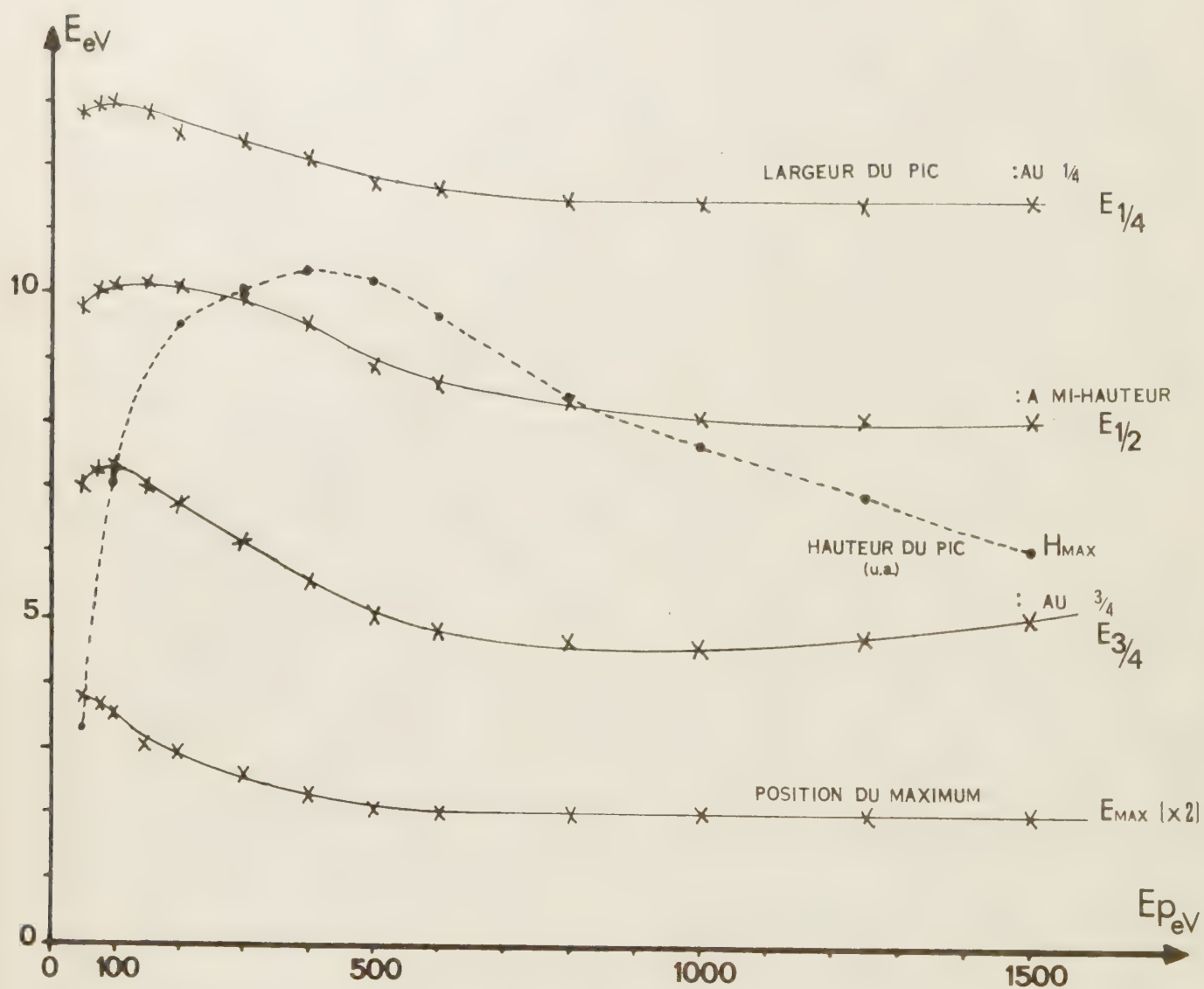
En raison du processus de cascade, il existe dans le solide un grand nombre d'électrons excités juste au-dessus du niveau de Fermi et correspondant au pic des vrais secondaires dans le solide. Ces électrons d'énergie voisine de E_F pourraient gagner une énergie $\hbar\omega_p$ ou $\hbar\omega_s$ qui leur serait fournie par l'amortissement d'un plasmon [22]. Ils seraient ainsi à l'origine des structures observées dans $N(E)$. Si un électron excité par un électron primaire pouvait interagir avec un plasmon créé par un autre électron primaire, on devrait observer une accentuation de la structure dans le pic secondaire avec l'augmentation de l'intensité primaire. Nous n'avons pas observé de variation sensible pour i_p compris entre 0,1 et 2 μA . Cependant cette observation peut s'expliquer dans la mesure où pour les densités de courant primaire employées ($\sim 100 \mu A/mm^2$) on peut considérer que le temps séparant deux arrivées successives d'électrons primaires sur la cible est très grand devant la durée de vie des électrons excités et des plasmons. L'interaction électron excité-plasmon ne peut donc se faire qu'à partir d'un même électron primaire arrivant sur la cible. De plus, on peut estimer qu'autour du point d'impact de cet électron primaire avec la cible, le nombre d'électrons ainsi excités est relativement faible par rapport au nombre d'électrons de conduction. A moins d'un couplage privilégié avec les électrons excités, le plasmon a une plus grande probabilité de s'amortir avec un électron de conduction : c'est l'hypothèse qui est développée dans l'interprétation suivante.

4.2.4 - Interprétation par le gain d'une énergie de plasmon des électrons de la bande de conduction

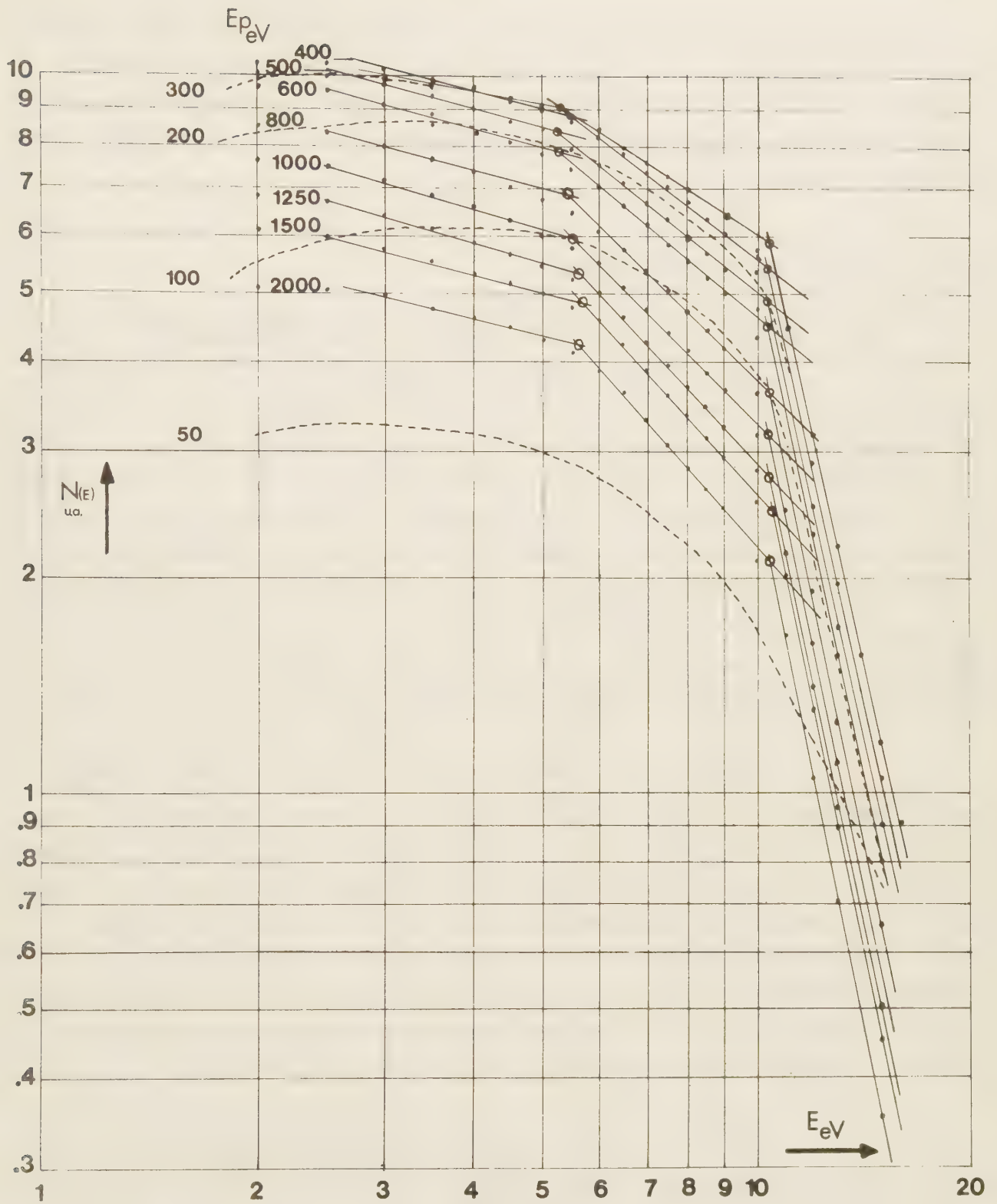
Des électrons de la bande de conduction pourraient être émis par transfert d'énergie lors de l'amortissement d'un plasmon de surface ou de volume. L'amortissement peut se faire par création d'une ou plusieurs paires électron-trou. Il ne semble pas qu'il y ait actuellement de théorie quantitative complète du mécanisme d'amortissement des plasmons. Haque [75] en tenant compte de la périodicité du cristal estime importante l'excitation d'une paire électron-trou alors que ce mécanisme est interdit dans l'approximation de la phase aléatoire des électrons libres. Les électrons viennent donc s'ajouter au pic secondaire et la structure la plus apparente dans $N(E)$ à $\hbar\omega_s$ et $\hbar\omega_p$ (par rapport au niveau de Fermi) peut résulter de la discontinuité de la densité



Pic Secondaire en fonction de l'Énergie Primaire fig: 29



CARACTERISTIQUES DU PIC SECONDAIRE VRAI en FONCTION DE L'ÉNERGIE PRIMAIRE fig30



PIC SECONDAIRE EN FONCTION DE L'ENERGIE PRIMAIRE

fig:31

(COORDONNEES LOGARITHMIQUES)

d'état au niveau de Fermi. Cette interprétation est soutenue par l'observation de ce phénomène, quoique moins directement, dans les expériences de photo-émission [76,77]. Pour essayer de cerner l'origine de ces structures fines, nous avons fait quelques observations, celles-ci semblent renforcer la dernière interprétation proposée.

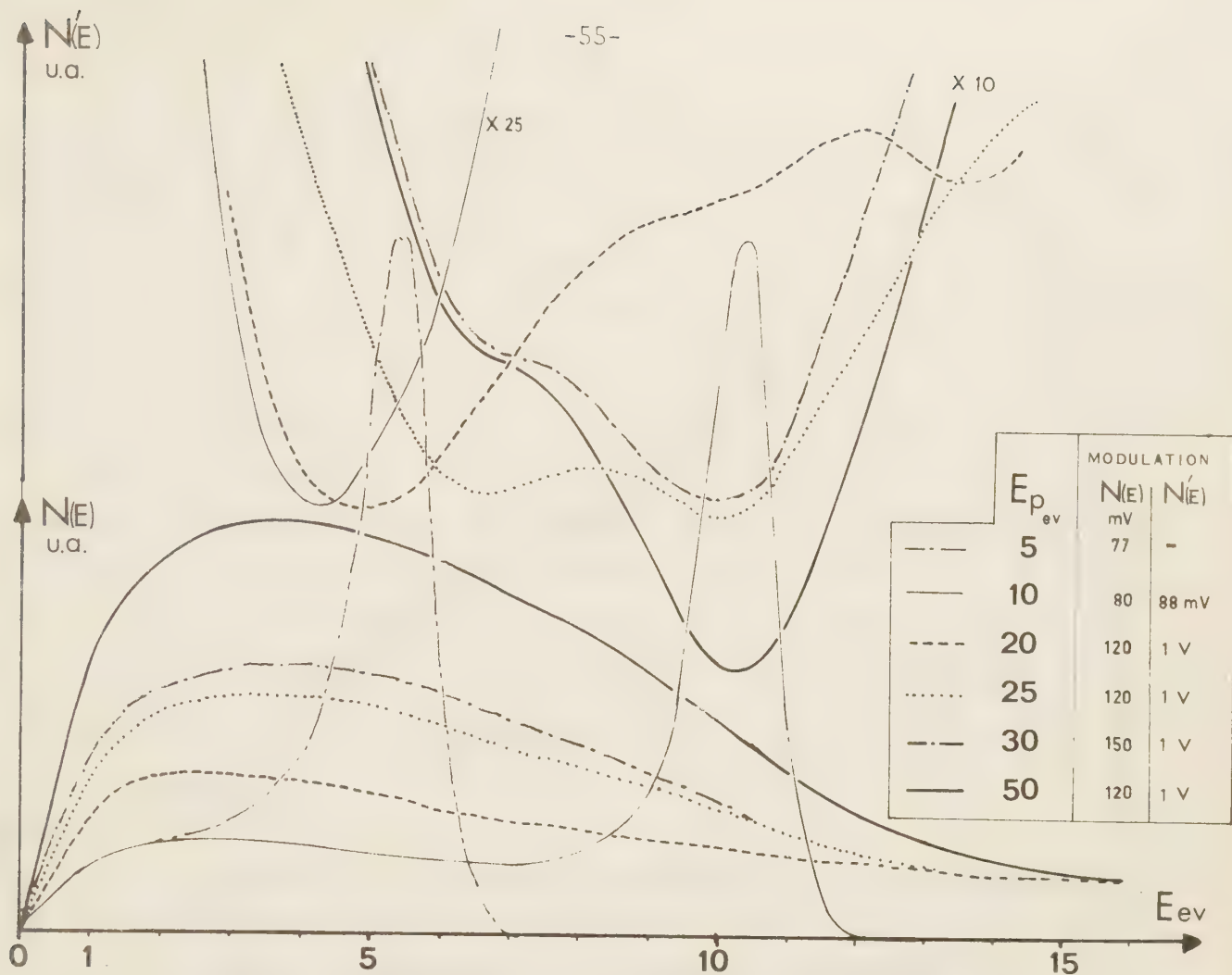
4.3 - Etude des structures fines

4.3.1 - Etude du pic secondaire en fonction de l'énergie primaire

Le pic vrai secondaire a été obtenu pour des énergies primaires variant de 50 eV à 1 500 eV (Fig. 29) en maintenant constants tous les paramètres de la détection afin de pouvoir procéder à des comparaisons avec plus de précision. Nous avons reporté sur la Fig. 30: la position du maximum, la largeur à mi-hauteur du pic secondaire ; étant donné la participation des structures fines, il nous a semblé intéressant d'indiquer également les largeurs au 1/4 et au 3/4 de la hauteur du pic secondaire. En effet, en raison de leur position par rapport aux structures, la largeur à mi-hauteur est sensible à la structure centrée à 10.5 eV, la largeur au 3/4 est sensible à la structure à 5.5 eV, alors que la largeur au quart de la hauteur est pratiquement peu sensible aux effets des structures.

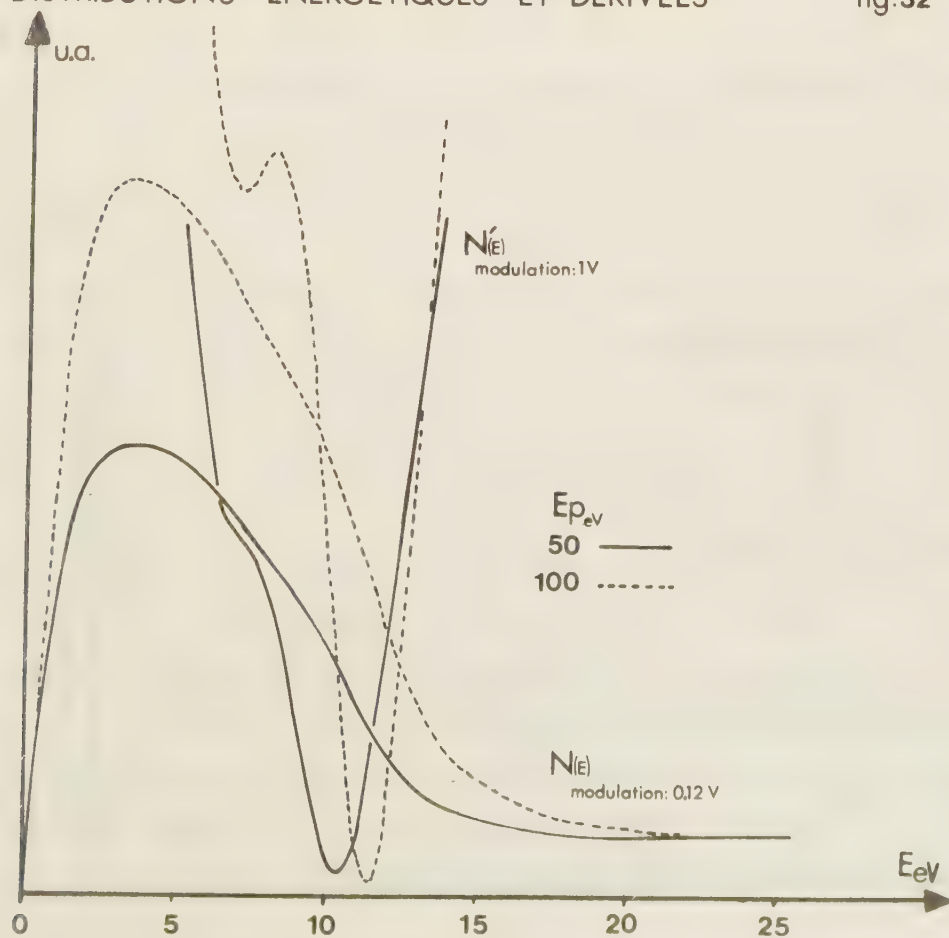
Les plus grandes variations des différentes courbes se produisent quand l'énergie primaire est inférieure à 500 eV. Le comportement général de ces différentes courbes est assez proche avec toutefois des différences plus marquées pour les courbes $E_{1/2}$ et $E_{3/4}$ qui subissent l'influence des structures. Les variations de ces deux dernières courbes est à rapprocher de celles des courbes d'intensité des pics de plasmon de volume et de surface (Fig. 25) où l'on note une décroissance lorsque l'énergie primaire augmente de 100 à 500 eV. Il semble donc que les structures dans le pic des vrais secondaires diminuent d'intensité en même temps que les pics de plasmon dans les pertes caractéristiques.

L'évolution du pic secondaire en fonction de l'énergie est mise également en évidence lorsque les courbes sont tracées en échelle Log-Log (Fig. 31),. On constate qu'au dessus de $E_p = 300$ eV toutes les distributions sont décrites par une succession de 3 segments de droite qui se coupent à 5.5 eV et 10.5 eV. Les segments en dessous de 5.5. eV sont parallèles entre eux de même que ceux au-dessus de 10.5 eV. La pente du segment intermédiaire augmente légèrement de façon monotone avec l'énergie. La représentation de la distribution par trois lois de puissance semble donc être adaptée pour une énergie primaire supérieure à 300 eV. Pour les énergies primaires inférieures à 300 eV, les courbes ont un comportement différent et la séparation en 3 segments de droite est de moins en moins évidente lorsque



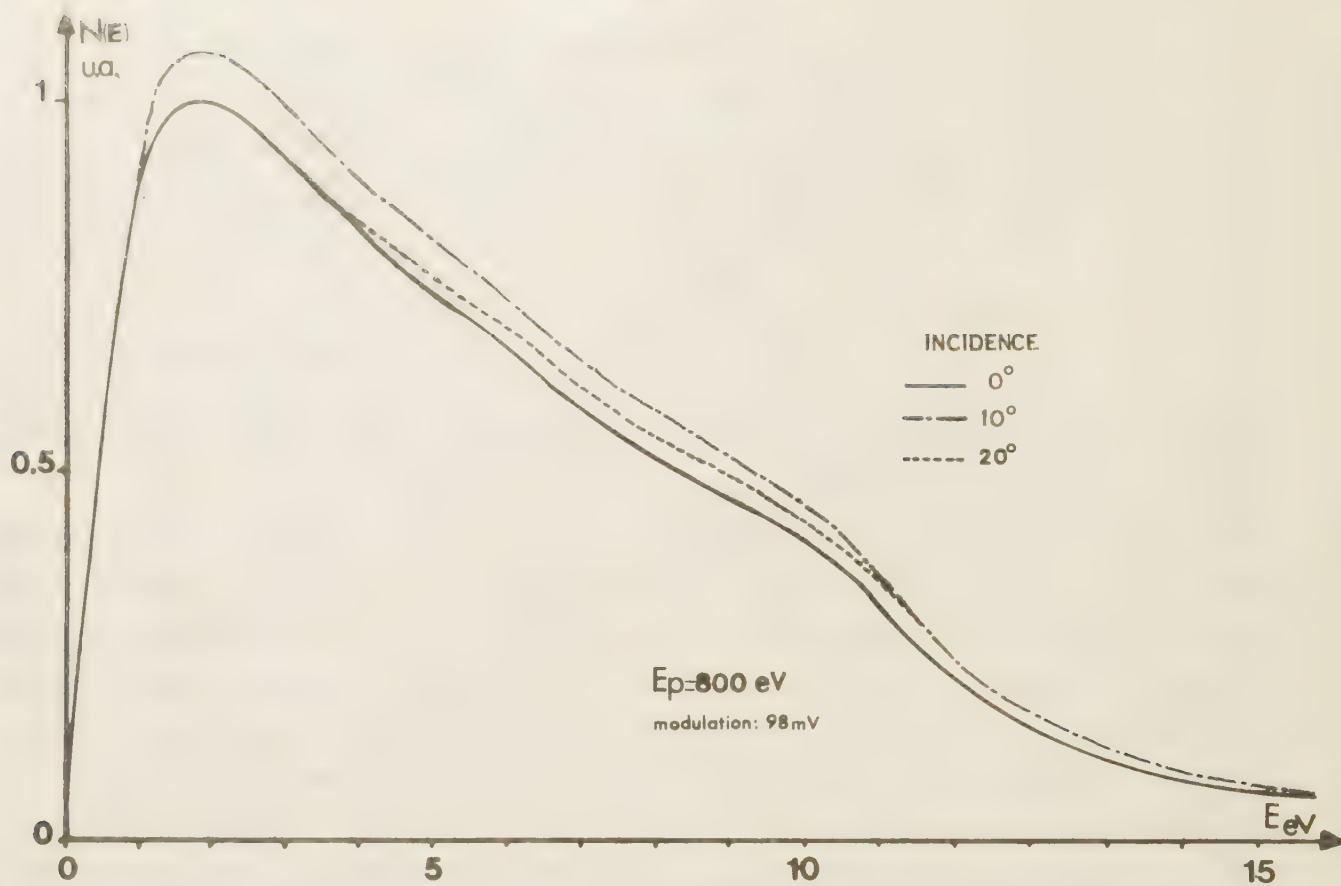
DISTRIBUTIONS ENERGETIQUES ET DERIVEES

fig:32

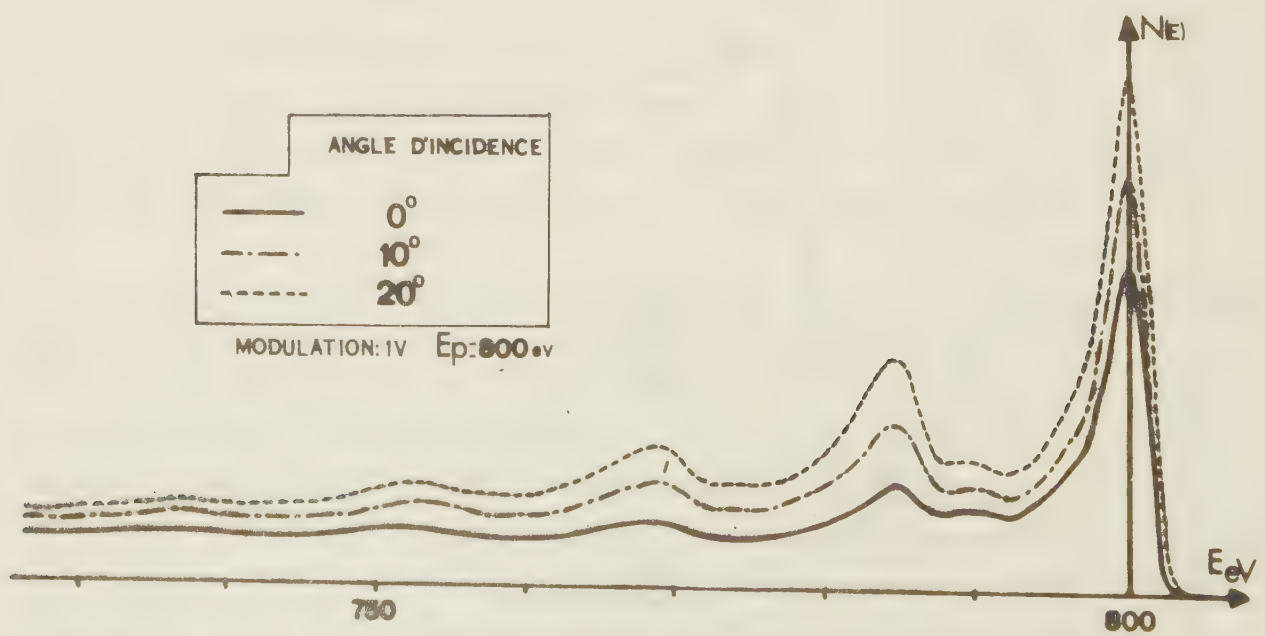


PIC SECONDAIRE ET DERIVEE

fig:33



PIC SECONDAIRE FONCTION DE L'INCIDENCE fig: 34



PERTES D'ENERGIE CARACTERISTIQUE POUR 3 INCIDENCES fig: 35

l'énergie primaire décroît. A très basse énergie primaire (entre 5 et 50 eV) nous avons observé les pics des vrais secondaires (Fig. 32) ainsi que les pertes caractéristiques (Fig. 24) tant sur la distribution énergétique $N(E)$ que sur la courbe dérivée $N'(E)$ dont la forme est plus sensible à de petites variations du phénomène. L'évolution des courbes $N'(E)$ montre qu'à $E_p = 10$ eV aucune structure n'est visible ; à $E_p = 20$ eV la structure à 5 eV dans le pic des vrais secondaires semble apparaître, celle à environ 10 eV est située également à environ 10 eV par rapport au pic élastique et doit correspondre à la création de plasmon de surface. A $E_p = 25$ eV la structure à 5 eV dans le pic vrai secondaire est plus marquée de même que la perte à 10 eV ; la structure à environ 10 eV dans le pic secondaire se confond avec ce qui doit être le pic de plasmon de volume à environ 15 eV par rapport au pic élastique. A $E_p = 30$ eV, les deux structures du pic secondaire et les deux pics de plasmon sont bien visibles, la dérivée a la même allure que celle qu'on obtient pour des énergies de 50 ou 100 eV (Fig. 33, 26) avec dans ce dernier cas des intensités de pics de plasmons beaucoup plus fortes.

De ces observations, on peut constater que les structures dans le pic vrai secondaire apparaissent en même temps que les pics de plasmon pour une énergie primaire de 20 eV environ pour la structure à 5 eV et le plasmon de surface et $E_p \approx 25$ eV pour la structure à 10 eV et le plasmon de volume.

4.3.2 - Variations du pic secondaire en fonction de l'incidence

Le pic secondaire ainsi que le spectre de pertes caractéristiques ont été tracés à une énergie primaire de 800 eV pour trois angles d'incidence 0° , 10° , 20° (Fig. 34, 35). Nous ne pouvions augmenter davantage l'angle d'incidence sans risquer de perturber les mesures. En effet, notre spectroscopie Auger a un demi-angle d'ouverture de 50° , il est fixe ainsi que le canon à électrons. On ne peut donc faire varier l'incidence que par le mouvement d'angle θ du porte échantillon (Fig. 5). Dans ces conditions, l'angle solide de collection et sa position par rapport à la cible ne sont pas conservés. Pour cette raison, la mesure que nous avons faite ne peut donner de renseignement quantitatif précis. Malgré la faible variation de l'angle d'incidence du faisceau primaire, nous pouvons noter que l'intensité des pics de pertes par création de plasmons augmente avec l'incidence même si elle est rapportée à l'intensité du pic élastique correspondant. A 10° le pic secondaire a globalement augmenté en intensité, à 20° il a la même hauteur qu'à 0° mais les structures se sont renforcées. A l'augmentation des intensités des pics de pertes avec l'angle d'incidence correspond donc une augmentation de l'intensité des structures dans le pic des vrais secondaires.

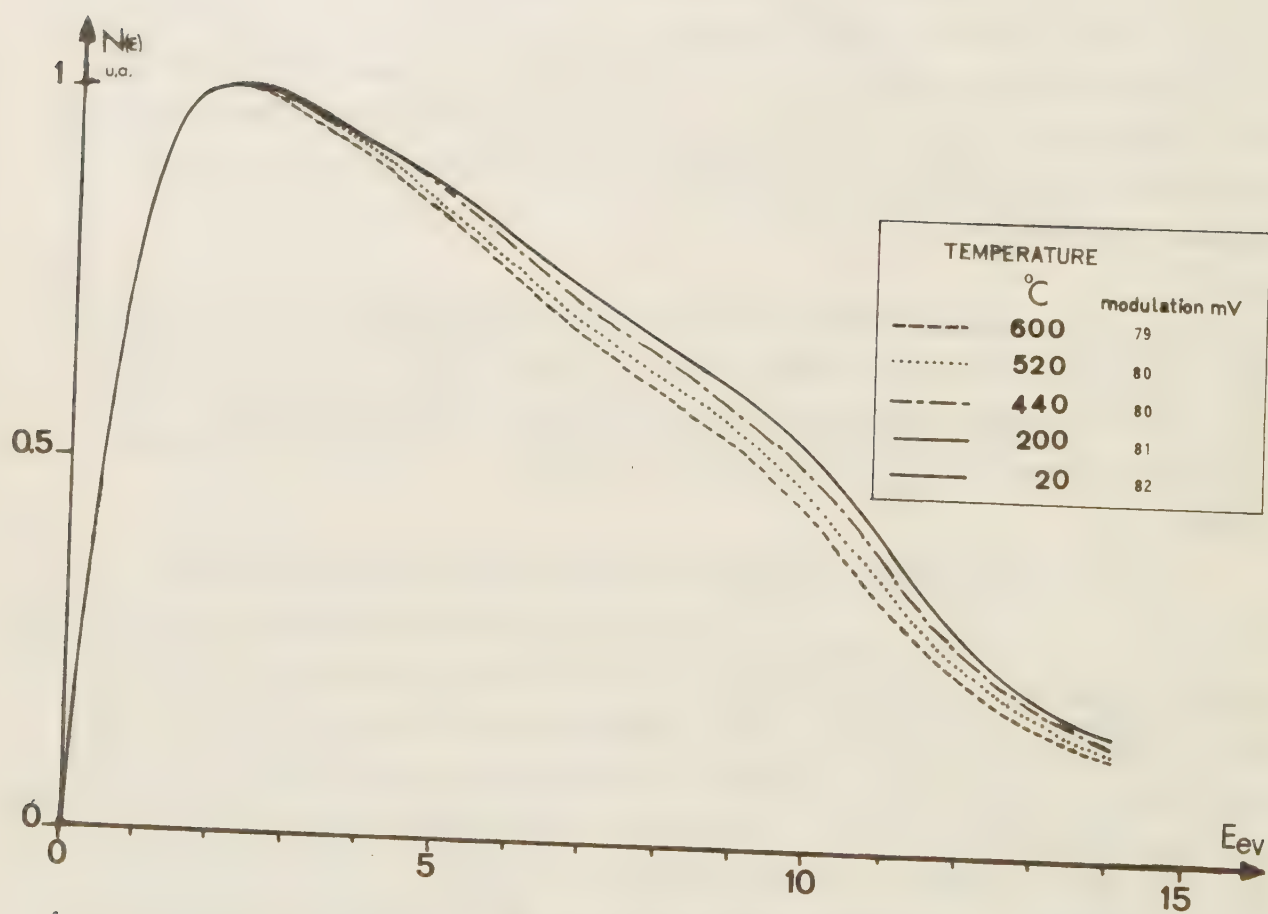
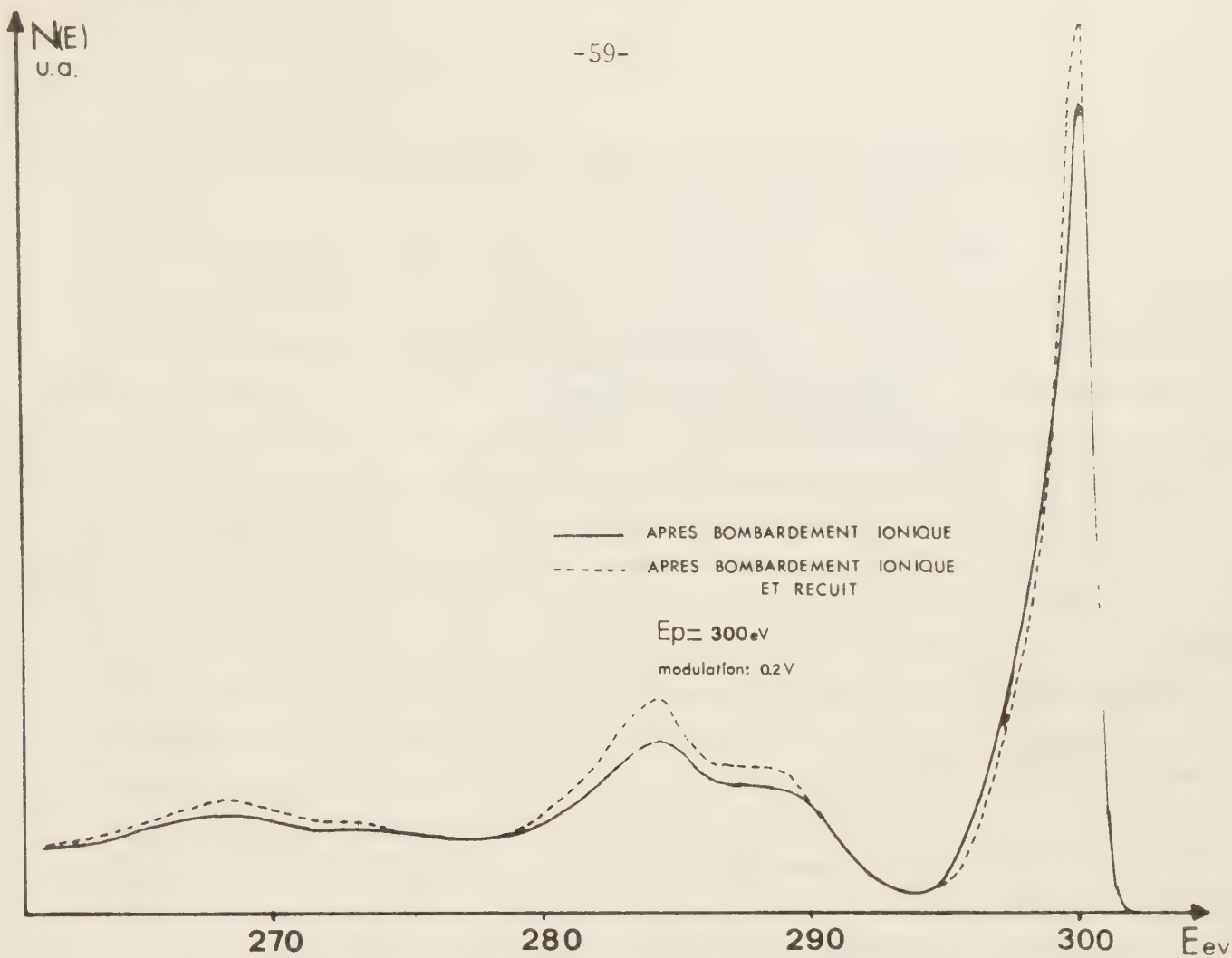
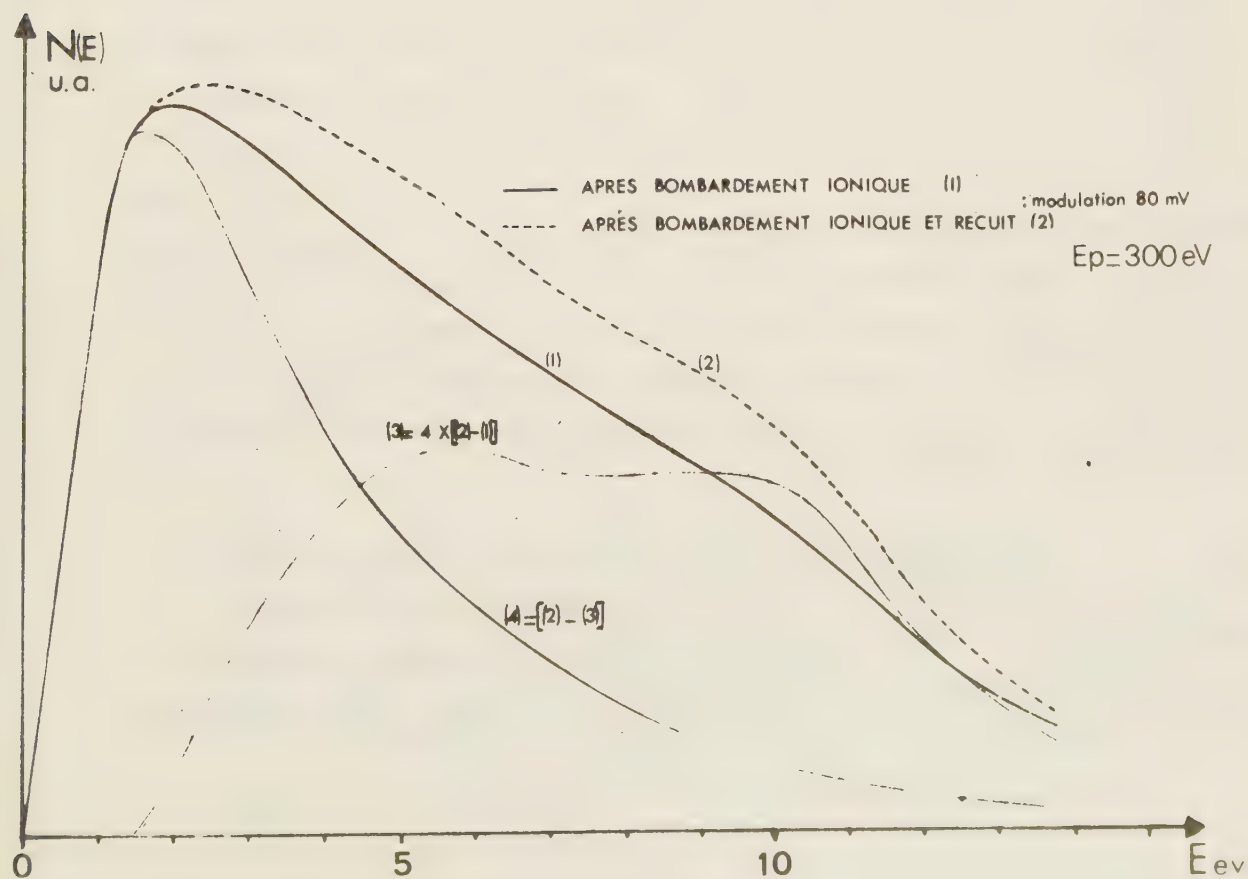


fig: 36 EVOLUTION DU PIC SECONDAIRE VRAI AU COURS DU REFROIDISSEMENT



PERTES CARACTERISTIQUES fig: 37



PIC SECONDAIRE fig: 38

4.3.3 - Variations du pic secondaire avec le recuit suivant le bombardement ionique

Au cours du nettoyage, nous avons remarqué qu'un recuit suivant un bombardement ionique provoquait un élargissement et le renforcement des structures dans le pic vrai secondaire. Ces changements survénant lors du refroidissement (Fig. 36). A la fin du traitement in-situ, la cible étant nettoyée, nous avons observé qu'un bombardement ionique provoque une atténuation à la fois des structures dans le pic secondaire et des intensités des pics de pertes caractéristiques, et simultanément ces grandeurs reprennent leurs valeurs initiales après recuit (Fig. 37, 38). Le spectre Auger ne subissant pas de variations sensibles (Fig. 16 schéma 15) la composition de la surface ne doit pas changer. On peut ainsi relier l'accroissement de 1/3 des hauteurs des pics des pertes caractéristiques lors du recuit à celui du taux de créations de plasmons. On peut de même relier l'accroissement d'amplitude des structures dans le pic des vrais secondaires au nombre croissant d'électrons de la bande de conduction émis par amortissement de plasmons. Dans cette hypothèse, on peut estimer que grossièrement la différence observée dans le pic secondaire correspond au quart de la contribution globale des électrons émis par ce processus (Fig. 37) après recuit. Cette contribution présente des maxima aux énergies où sont localisées les structures. On remarque qu'en retirant cette contribution du pic secondaire après recuit, donc correspondant à une surface d'aluminium propre, on obtient un pic vrai secondaire proche de celui d'une surface d'aluminium oxydé (Fig. 18). Bien que cette estimation soit assez grossière, il semble donc que la variation observée du pic secondaire lorsqu'on passe de l'aluminium oxydé à l'aluminium propre, est principalement due à la contribution des électrons émis par amortissement de plasmons. D'ailleurs lorsque l'aluminium est oxydé, le spectre de pertes caractéristiques d'après quelques auteurs [21,56] montre un pic large à environ 22 eV et un pic très peu intense à 7,1 eV qui peut être attribué au plasmon de l'alumine. Ceci montre que lorsque l'aluminium est oxydé, il n'y a pas de plasmons de créés et donc pas de possibilité d'excitation d'électron par amortissement de plasmon.

Le phénomène observé de la diminution du taux de création de plasmons à cause d'un bombardement ionique ne s'explique pas facilement. On peut penser que le bombardement ionique bouleverse l'arrangement atomique superficiel et diminue la probabilité de création de plasmon, l'ordre étant rétabli lors du recuit.

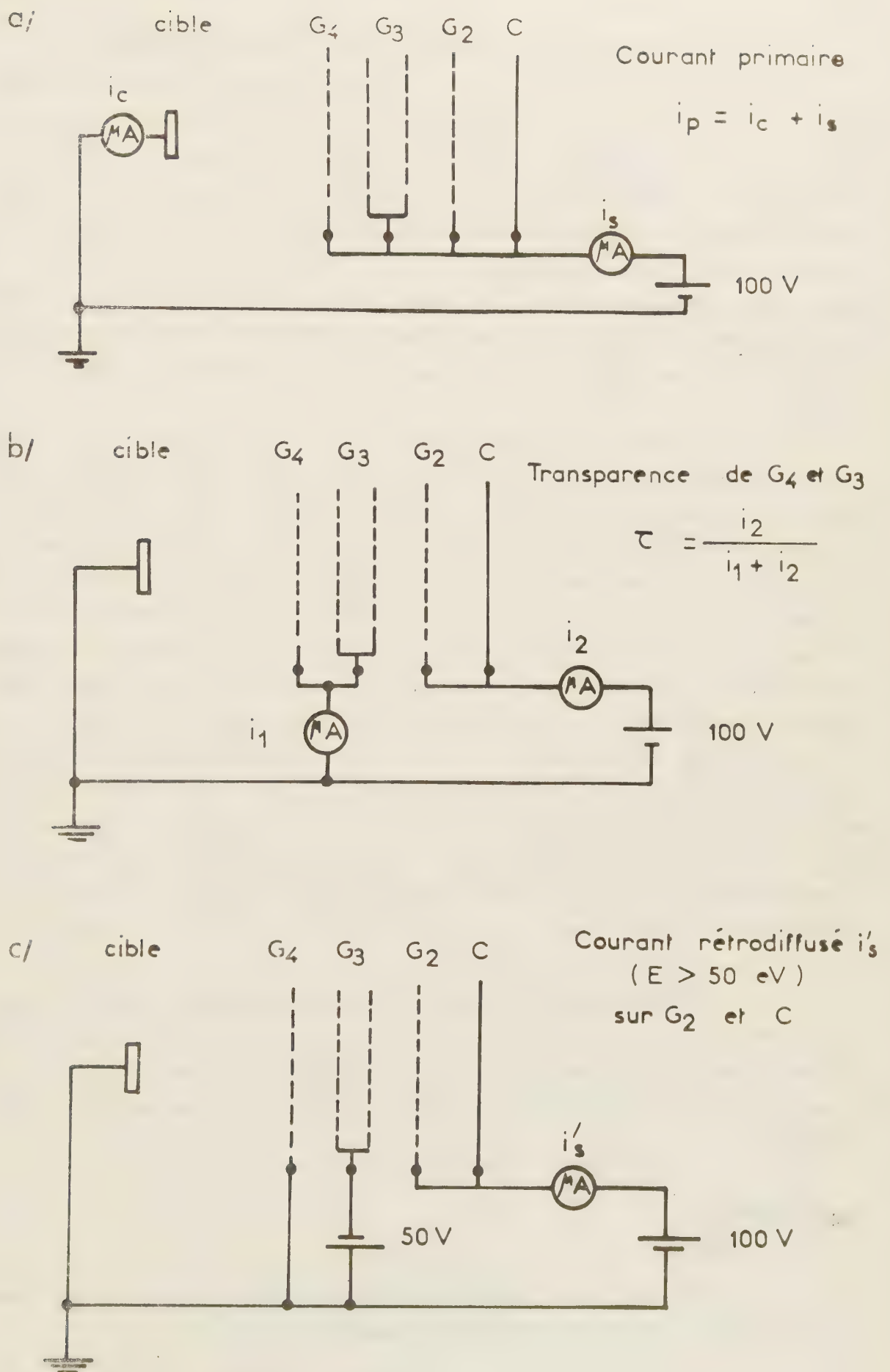


fig:39

4.3.4 - Conclusions et comparaisons avec d'autres résultats

Nos observations des structures, dans le pic vrai secondaire, faites en parallèle avec celles des pertes caractéristiques, semblent indiquer qu'elles sont principalement dues à des électrons de la bande de conduction émis par amortissement de plasmon. Des observations en émission électronique secondaire induite par bombardement ionique ont reçu cette interprétation et font aussi état de pics supplémentaires plus localisés, attribués à des transitions vers des états inoccupés [75]. Ganachaud et Cailler [36] font intervenir l'amortissement de plasmon dans leur étude théorique de l'émission secondaire de l'aluminium, cet effet est suffisamment fort pour marquer la forme du pic secondaire.

Nous n'avons pas pu comparer de façon précise les pics secondaires que nous avons obtenus avec les quelques résultats expérimentaux existants soit qu'alors seule la dérivée était donnée [22,57] (en accord avec ce que nous avons obtenu soit encore que l'échelle [70] ou le tracé [3] rendait difficiles les comparaisons. Toutefois, le pic vrai secondaire obtenu à 1 000 eV par Henrich [70] sur de l'aluminium polycristallin propre (contrôlé par spectroscopie Auger) montre des structures similaires et une largeur à mi-hauteur en bon accord avec nos résultats. Par contre, celui observé par Von Koch [79] à une énergie primaire de 2 000 eV sur de l'aluminium propre et à 800 eV sur de l'aluminium oxydé ne correspond à aucune des autres observations. Le pic vrai secondaire de l'aluminium propre y est étroit ($E_{1/2} \approx 5$ eV) et présente un pic marqué à 4 eV. Pour l'aluminium oxydé, cet auteur obtient un pic plus large ($E_{1/2} \approx 7$ eV) qui présente deux pics l'un à 8,5 eV et l'autre à 13,5 eV. Les enregistrements publiés sont difficilement exploitables (tracé bruit) et aucune indication n'est donnée sur la mesure faite avec un "analyseur rapide".

Depuis que nous avons fait ces expériences, nous avons appris par le Professeur Everhart [80] que d'autres auteurs (Shimizu et al) venaient d'obtenir des distributions énergétiques secondaires $N(E)$ de l'aluminium propre et qu'ils avaient observé des structures identiques à celles que nous avons tracées.

4.5 - RENDEMENTS

4.5.1 - Mesures

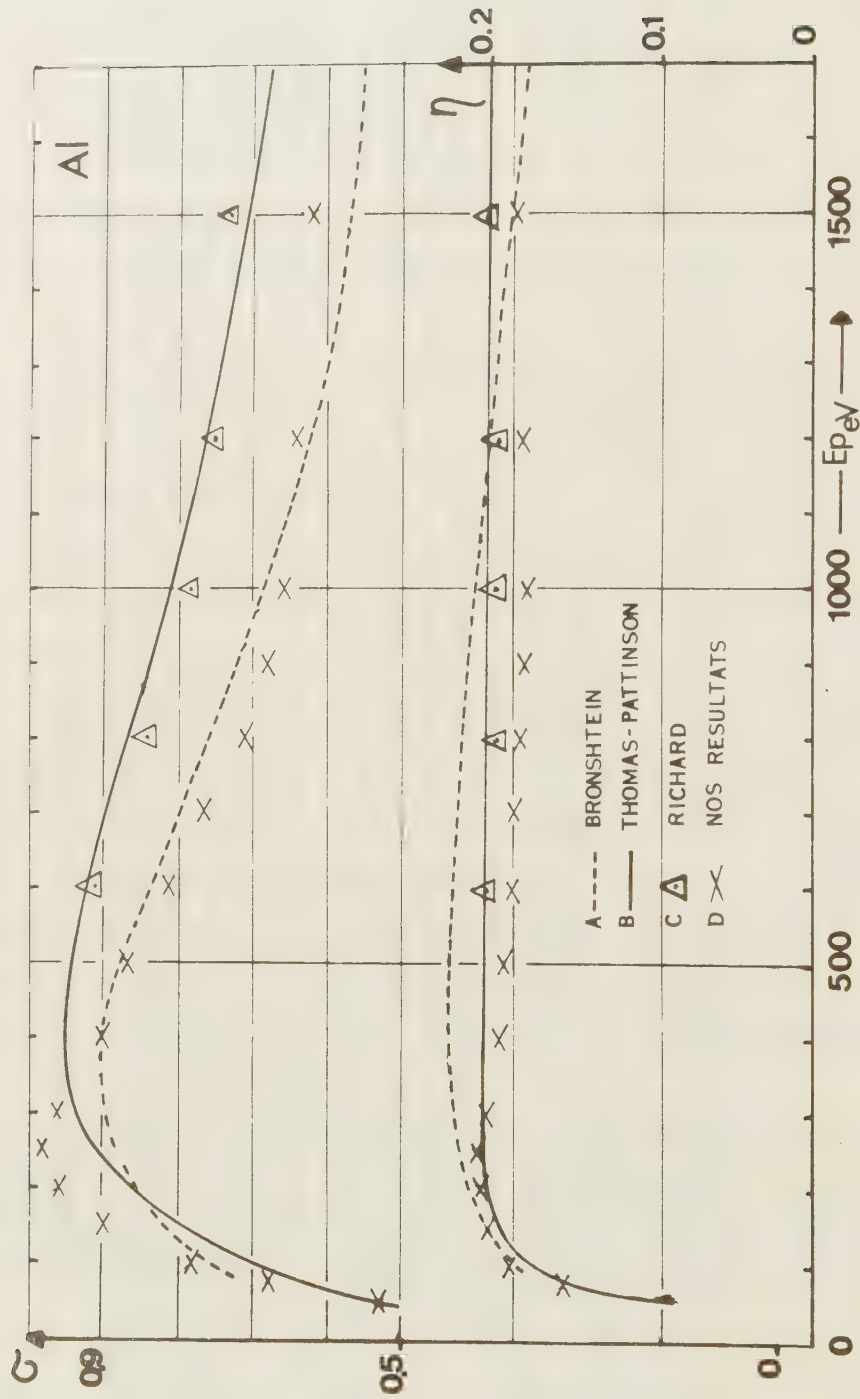
Le rendement total secondaire σ est obtenu en mesurant simultanément le courant cible i_c et le courant total secondaire i_s .

$$i_c = i_p - i_s \quad (i_p \text{ courant primaire})$$

E_p (ev)	50	75	100	150	200	250	300	400	500	600	700	800	900	1 000	1200	1 500
i_c (nA)	452	315	225	105	37	21	37,5	95,5	135	190	240	285	315	332	350	380
i_s (nA)	515	650	745	868	940	950	942	892	872	815	745	702	675	655	640	618
i_p (nA)	967	965	970	973	979	971	979,5	987,5	1007	1005	985	987	990	987	990	998
i_1 (nA)		390	440	488	520	532	532	505	485	455	423	395	375	355	338	322
i_2 (nA)		180	205	228	245	248	250	235	228	215	200	188	178	172	165	162
i'_s (nA)	≈ 0	52,5	64,5	72	76,5	75,5	74	68	68	64,5	62	59,5	59	58	60,5	64,5
τ																
σ	0,53	0,67	0,77	0,89	0,96	0,98	0,96	0,90	0,87	0,81	0,76	0,71	0,68	0,66	0,65	0,62
η		0,17	0,21	0,23	0,24	0,24	0,24	0,22	0,21	0,20	0,195	0,10	0,18	0,18	0,19	0,19

Courants mesurés pour la détermination de σ et η de l'aluminium

Tableau 3



RENDEMENTS σ , η fig: 40

$$\sigma = \frac{i_s}{i_p} = \frac{i_s}{i_c + i_s}$$

Les quatres grilles et le collecteur sont reliés (schéma 39a) et portés à 100 V pour capter tous les électrons secondaires. Ce potentiel est suffisamment élevé pour éviter la réémission, l'ensemble des grilles et le collecteur étant recouverts de suie.

Pour mesurer le rendement η nous avons utilisé la méthode adoptée par Richard [82] pour un dispositif à deux grilles, et que nous avons adoptée à notre dispositif à 4 grilles (Pillon [52]).

La grille G_2 est reliée au collecteur. Après avoir mesuré i_p , on mesure la transparence τ de G_4 et G_3 (schéma 39b) puis le courant i'_s d'électrons d'énergie supérieure à 50 eV (schéma 39c) arrivant sur G_2 et le collecteur. Le courant d'électrons rétrodiffusés et réfléchis élastiquement par la cible est donc $\frac{i'_s}{\tau}$ et le rendement $\eta = \frac{i'_s}{\tau \times i_p}$

4.5.2 - Résultats

Les mesures des courants, les valeurs de τ , σ et η qui s'en déduisent sont reportées dans le Tableau 3.

Les valeurs de σ et η (D) en fonction de l'énergie primaire sont reportées sur la Fig.40 ainsi que les résultats de Bronshtein (A) [3] de Thomas et Pattinson (B) [9] et de Richard [81].(C).

Globalement, on remarque qu'après le maximum, nos courbes décroissent plus vite que celles des autres auteurs. La valeur du maximum de σ : 0,98 dans nos résultats, est du même ordre de grandeur que pour B (0,95) et A (0,91) mais la position est différente, le maximum est décalé vers les faibles énergies à 150 eV alors que pour A il est localisé à 450 eV et pour B à 390 eV. Les résultats sur la courbe de η sont plus groupés : ceux de Bronshtein donnent des valeurs légèrement plus fortes pour le maximum et une décroissance plus rapide après ce maximum.

Dans nos expériences, nous avons remarqué qu'une variation de quelques degrés de l'angle d'incidence du faisceau primaire modifiait les courbes de rendements et que par exemple pour une incidence de 10° les courbes que nous obtenions se rapprochaient de celles des autres auteurs. Ceci est sans doute une conséquence

de l'augmentation des intensités des pics élastiques et des pics de pertes caractéristiques observée lorsqu'on augmente l'angle d'incidence (Fig. 34,35).

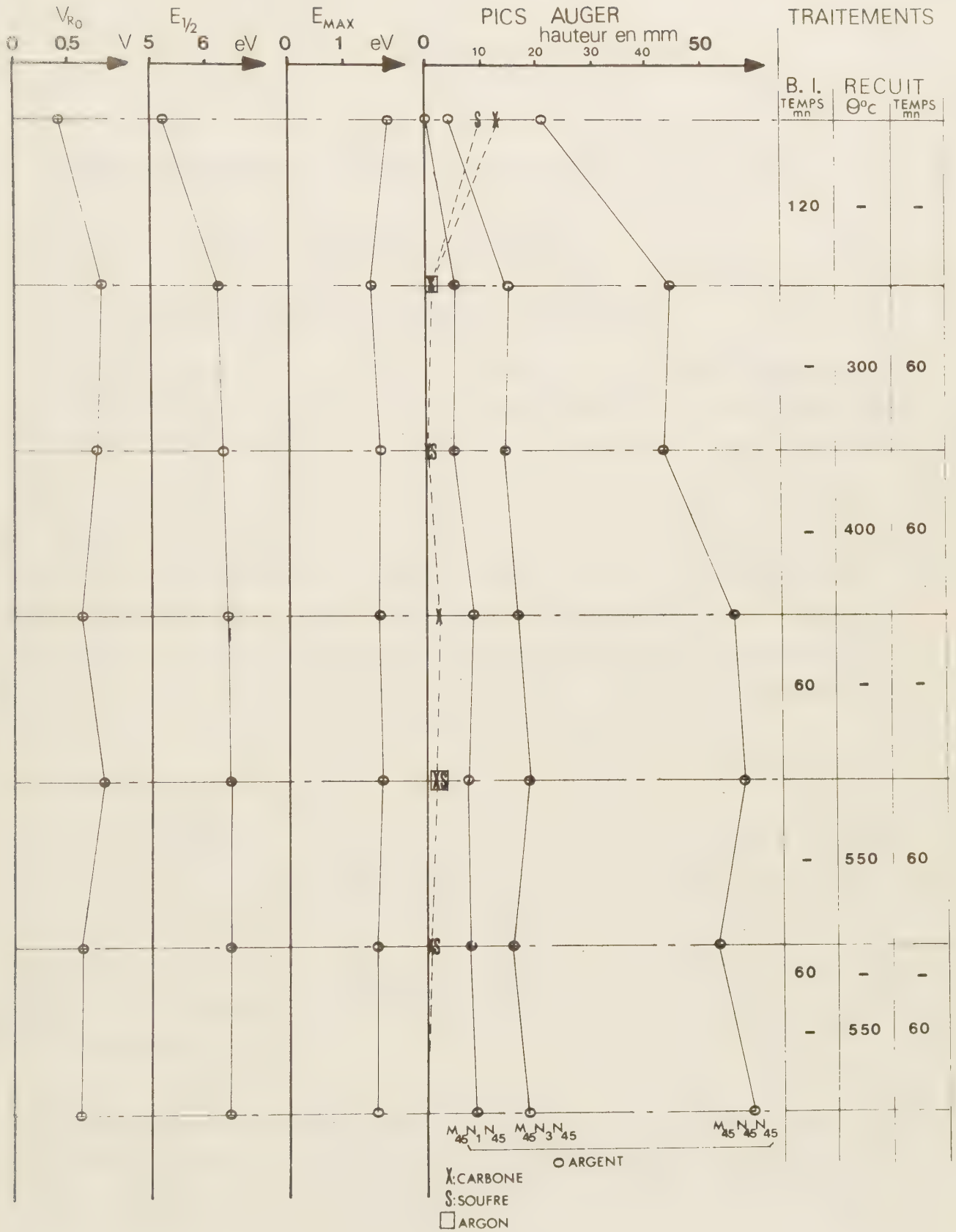
Quelques remarques peuvent être faites en ce qui concerne l'obtention des résultats expérimentaux sur les rendements.

- Les trois auteurs cités emploient un analyseur sphérique dont l'angle de collection est voisin de 2π stéradians. L'angle d'ouverture de notre analyseur de $0,7\pi$ stéradians peut donc rendre la mesure de η moins bonne puisqu'il ne permet pas de collecter tous les électrons rétrodiffusés. Cet inconvénient devrait être moins important pour la mesure de σ puisque les électrons sont attirés par l'ensemble grille-collecteur. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre, les différences avec les autres résultats expérimentaux sont plus marquées sur σ .

- Dans les cas A> B> et C> les mesures sont effectuées sur des couches évaporées tandis que dans notre cas, elles ont été faites sur une cible monocristalline. Ceci pourrait expliquer les différences observées compte tenu de la sensibilité des rendements à l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface.

D'autre part les résultats (A> B> et C>) sont donnés pour des couches d'aluminium fraîchement évaporé donc supposées exemptes de contamination mais pour lesquelles la propreté n'a pas été contrôlée.

Ces résultats qui diffèrent en fait assez peu dans l'ensemble ont pu être retrouvés théoriquement par Ganachaud et Cailler [36] par la méthode de simulation.



EVOLUTION AU COURS DU NETTOYAGE fig:41

Chapitre 5

RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS SUR L'ARGENT ET LEUR INTERPRETATION

5.1 - ETUDE DE L'ECHANTILLON AU COURS DU NETTOYAGE

5.1 - Préparation avant introduction sous ultra-vide

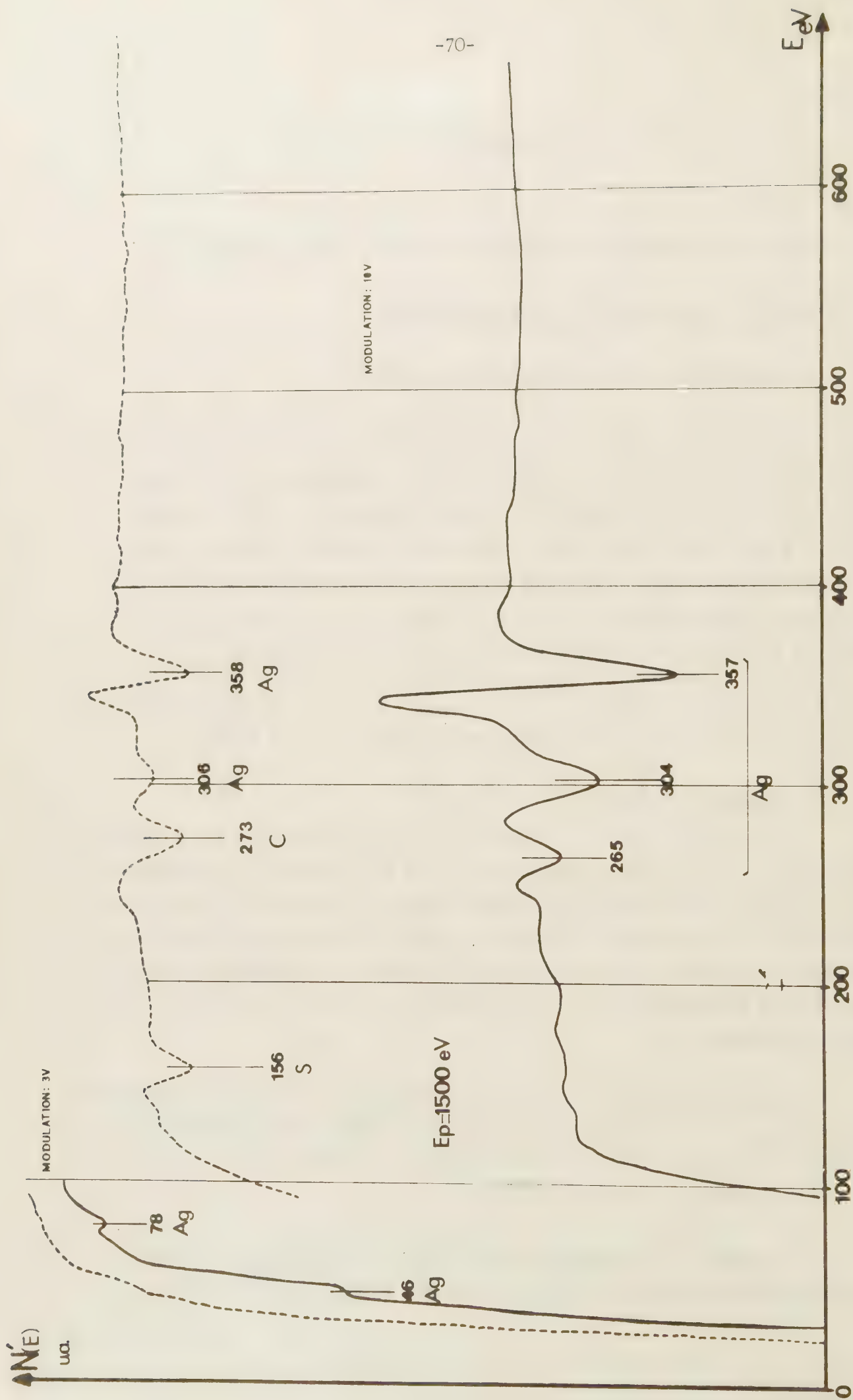
L'échantillon d'argent a été découpé par électro-érosion dans un barreau monocristallin d'argent de pureté 99,999 % fabriqué au Laboratoire. L'orientation (411) a été déterminée aux rayons X par la méthode de Laüe. La préparation de la surface a consisté en un polissage mécanique à la pâte diamant (jusqu'au 1/4 de micron) puis avant introduction sous ultra-vide en un polissage électrolytique d'une dizaine de minutes dans une solution de KCN à 10 %, suivi d'un rinçage énergique à l'eau distillée. Dans le cas de l'argent, les paramètres de polissage électrolytique sont très instables. Les électrodes utilisées sont en argent et placées en vis-à-vis, légèrement inclinées par rapport à la verticale et proches l'une de l'autre (≈ 10 mm). La tension appliquée entre électrodes est de 3 V et la densité de courant de $0,25 \text{ A/cm}^2$.

5.2 - Nettoyage "in-situ"

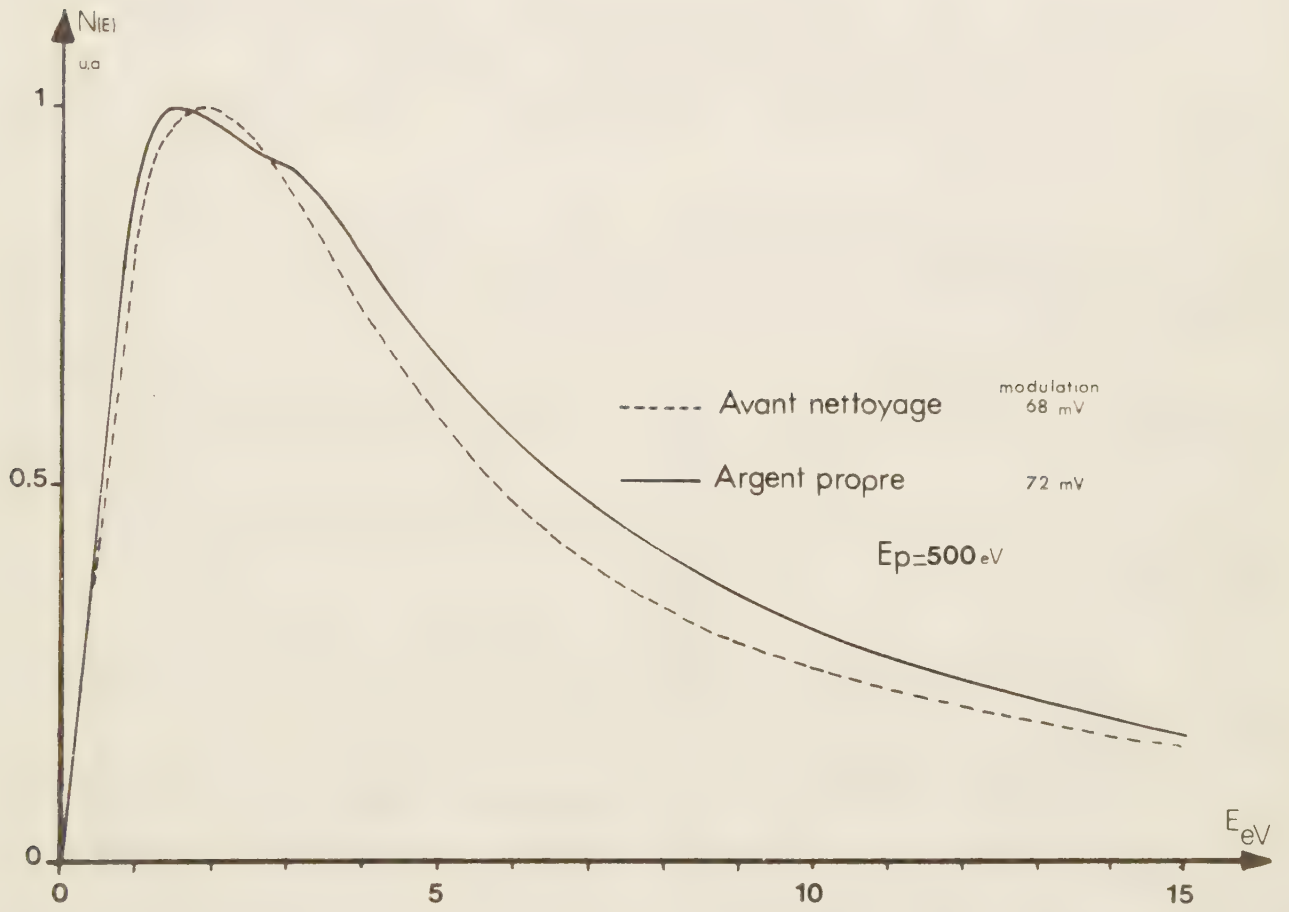
Le nettoyage "in-situ" a consisté en une série de cycles de bombardements ioniques et de recuits. Comme dans le cas de l'aluminium, les bombardements ioniques s'effectuant avec des ions d'argon de 430 eV et la densité de courant sur la cible est de l'ordre de $1,5 \mu\text{A/cm}^2$. La température de recuit, assez basse pour les premiers cycles (300°C - 400°C), était pour les derniers traitements de 550°C . Une température plus élevée risquant de provoquer sous ultra-vide un début d'évaporation [82].

Nous avons tracé avant tout traitement "in-situ" et après chaque phase du nettoyage, un spectre Auger et un spectre secondaire. Les spectres secondaires étaient obtenus avec des électrons incidents d'énergie de 500 eV, le spectre Auger avec des électrons de 1 500 eV.

Le schéma 41 résume les observations faites au cours du nettoyage sur l'évolution des principaux paramètres caractéristiques de l'émission :



SPECTRE AUGER AVANT(---) ET APRES(—) NETTOYAGE fig: 42



Pic Secondaire fig:43

- Intensité des pics Auger (mesurée par la hauteur pic à pic)
- Largeur à mi-hauteur $E_{1/2}$ et position du maximum $E_{\max}$ du pic secondaire ainsi que la valeur lue V_{R_0} du potentiel retardateur pour le zéro de la distribution.

* Avant tout traitement "in-situ" :

Le spectre Auger présente essentiellement 4 pics (Fig. 42):

- Un pic à 156 eV caractéristique du soufre (transition $L_3M_{23}M_{23}$)
- Le pic à 274 eV dû au carbone (transition KL_2L_2)
- Deux pics à 306 et 358 eV correspondant à des transitions de l'argent (§ 5.2).

Les contaminants existants sont surtout le soufre et le carbone, les mêmes que ceux que nous avons observés dans le cas du cuivre [52].

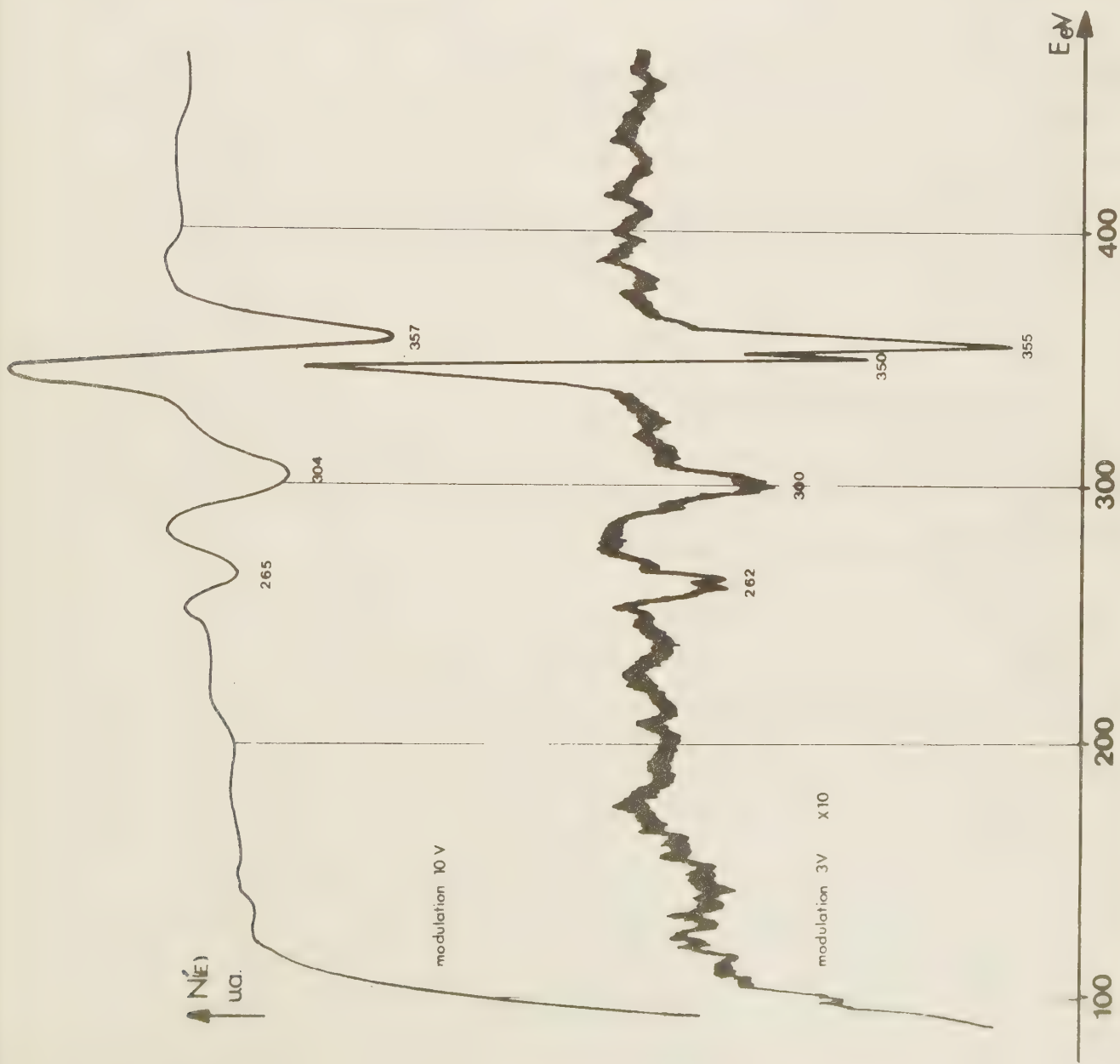
Dans ces conditions, le pic secondaire est étroit (Fig.43), sa largeur à mi-hauteur $E_{1/2}$ est de 5,1 eV, $E_{\max} = 1,8$ eV et $V_{R_0} = 0,4$ eV (schéma 41).

* L'échantillon subit ses plus importantes modifications dès le premier bombardement ionique, en effet après celui-ci :

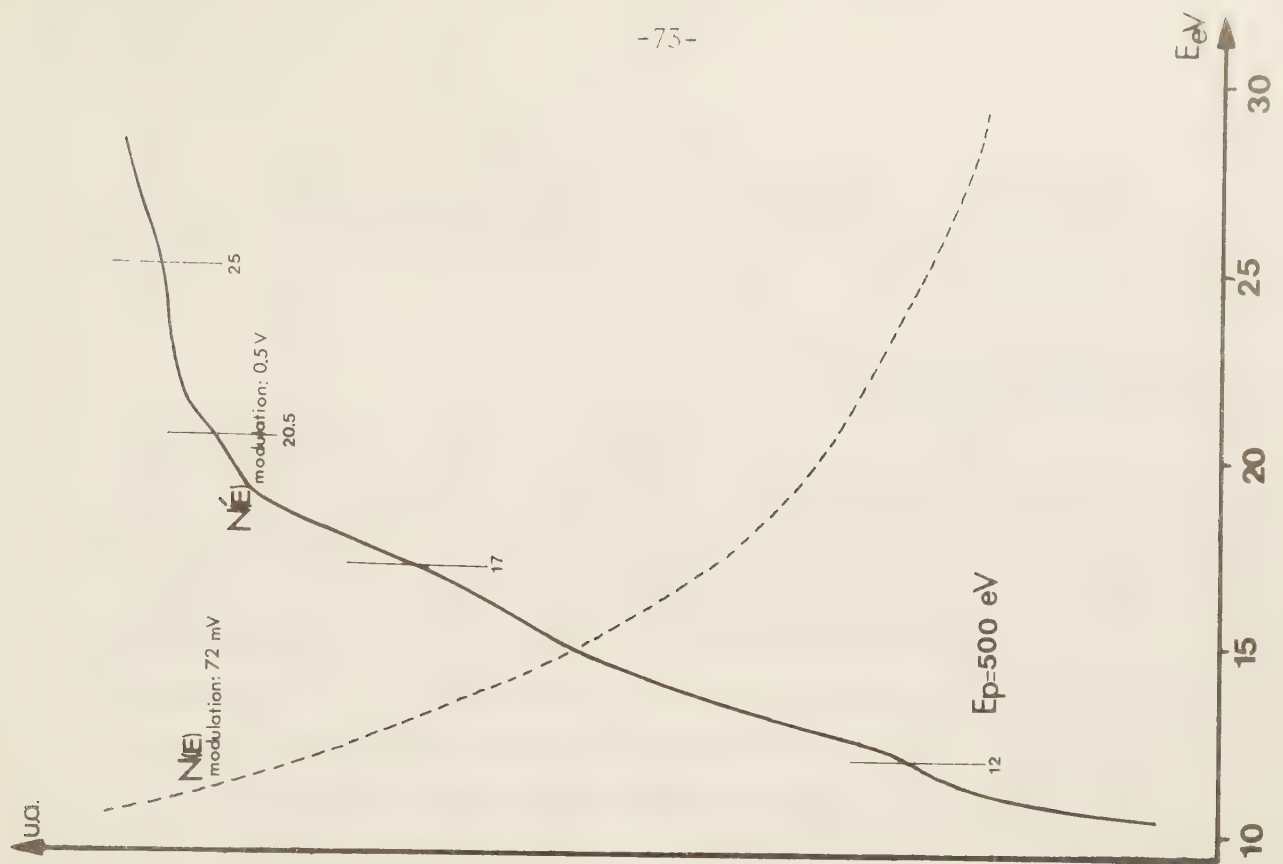
- Les pics de contaminants (s, c) sont à peine détectables et les pics Auger de l'argent ont plus que doublé d'intensité (schémas 41, 42).

- La largeur à mi-hauteur du pic secondaire a augmenté de 1 eV, le zéro de la distribution s'est déplacé de 0,4 eV ($V_{R_0} = 0,8$ eV) et le maximum de 0,3 eV (schéma 41) ($E_{\max} = 1,5$ eV). Une structure est apparue dans le pic secondaire à environ 3 eV.

Un recuit à température modérée (300 eV) n'apporte pas de modification appréciable aux grandeurs mesurées (schéma 41). Le recuit à 400°C qui suit ne modifie pas non plus les caractéristiques du pic secondaire mais intensifie les pics Auger caractéristiques de l'argent. Les traitements suivants pour lesquels la température de recuit est de 550°C n'apportent pas de changements notables dans les valeurs des différents paramètres mesurés. (schéma 41). Le spectre Auger ne fait apparaître que les pic dûs à l'argent (Fig. 42). Le pic secondaire correspondant à l'argent "propre" a une largeur à mi-hauteur $E_{1/2} = 6,4$ eV, la position du maximum est $E_{\max} = 1,5$ eV, $V_{R_0} = +0,6$ eV ; il possède en outre une structure marquée à ≈ 3 eV.



SPECTRE AUGER DE L'ARGENT PROPRE fig:44



DISTRIBUTION ENERGETIQUE ET DERIVEE ENTRE 10 ET 30 eV fig:45

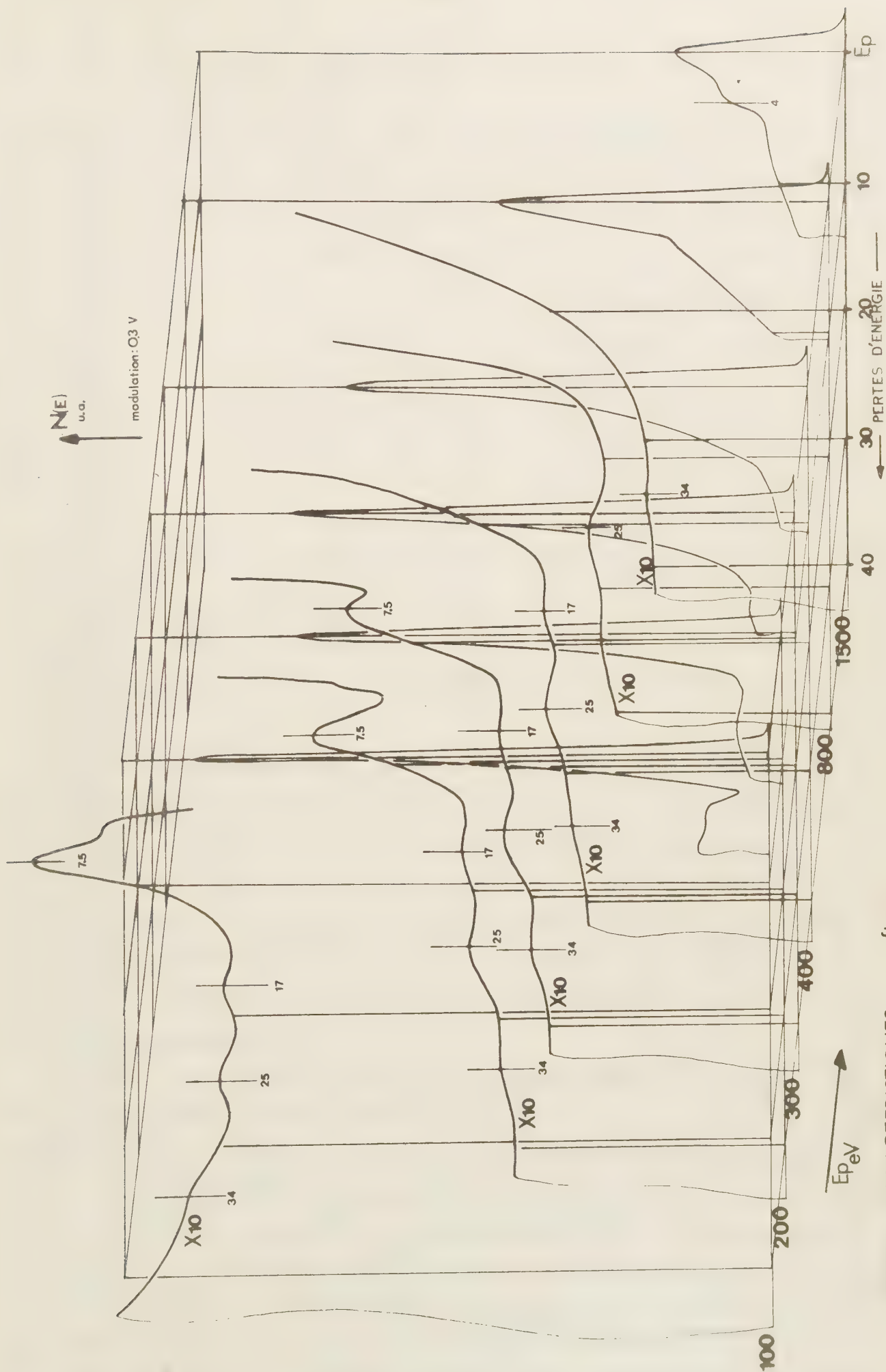
Le nettoyage de l'argent a donc été beaucoup plus rapide que celui de l'aluminium, vraisemblablement en raison d'une relativement faible épaisseur de la couche contaminée sur Ag.

5.2-SPECTRE AUGER DE L'ARGENT

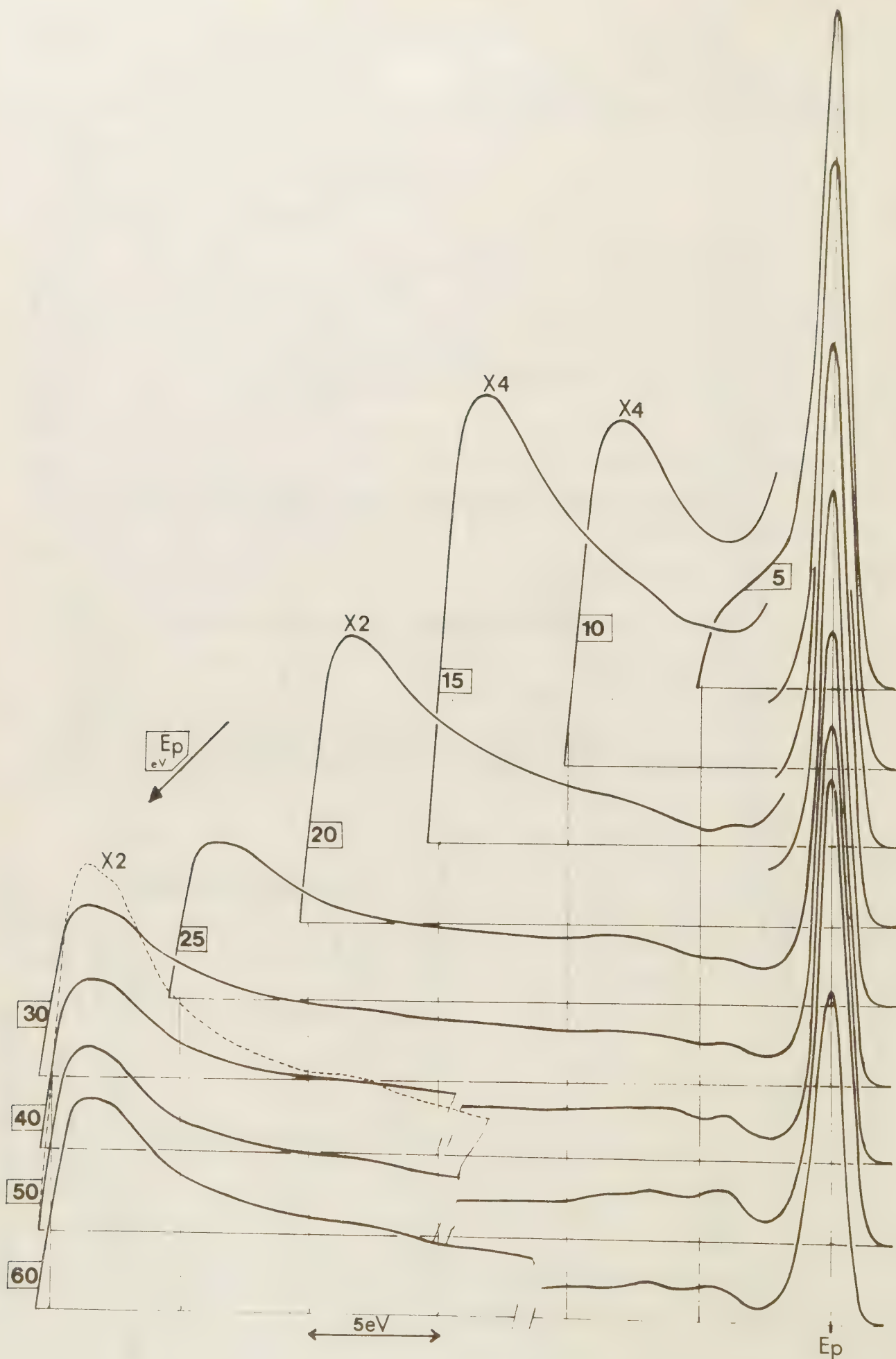
La Fig.42 montre les spectres Auger de l'argent avant et après nettoyage. Avant nettoyage, seuls les pics de l'argent à 306 eV et 358 eV sont nettement marqués, le pic de carbone à 273 eV se superposant au pic caractéristique de l'argent qui apparaît ensuite à 265 eV. Le spectre Auger de l'argent propre est marqué principalement par les pics à 265 eV, 304 eV et 357 eV. Ce spectre est similaire à celui obtenu sur de l'argent évaporé par Pattinson et Harris [83] et Palmberg [46]. Nous avons pu obtenir le dédoublement du pic à 357 eV en deux pics à 350 et 355 eV, comme l'avait observé Seah [50], en utilisant un analyseur à miroir cylindrique. Pour cela, nous avons dû utiliser une plus faible modulation (3 V pic-à-pic au lieu de 10 V) qui donnait une meilleure résolution en énergie ; mais il était alors nécessaire d'amplifier le signal détecté, d'où un bruit de fond plus important (Fig. 44). Deux pics moins intenses existent à 78 eV et 45 eV et des variations peu marquées sont visibles à 25 eV, 20,5 eV, 16 eV et 12 eV (Fig.45). Nous avons indiqué dans le tableau 4 les valeurs des énergies des différents pics rapportés dans la littérature ou observés par nous, l'identification des transitions correspondantes et les énergies calculées à l'aide de la formule de Jenkins [40] :

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - \frac{1}{2} |E_X(Z) + E_X(Z+1)| - \frac{1}{2} |E_Y(Z) + E_Y(Z+1)| - \emptyset$$

Pour ces calculs, nous avons utilisé les niveaux d'énergies donnés par Bearden et Burr [84] et nous avons pris pour travail de sortie de l'argent $\phi=4$ eV sachant que suivant l'orientation du cristal cette valeur peut varier de quelques 1/10ème d'eV [85].



PERTES CARACTERISTIQUES fig:46



DISTRIBUTIONS ENERGETIQUES POUR: $5\text{ eV} \leq E_p \leq 60\text{ eV}$ (modulation 80 mV) fig: 47

Tableau 4

Observations expérimentales eV				Identi- fication	Valeur calculée eV
Palmborg [46]	Pattinson-Harris [83]	Seah [50] [86]	Nos Résultats		
362	353,5 348	355 350	355 350	$M_4N_{45}N_{45}$ $M_5N_{45}N_{45}$	356,2 350,2
308	302*	300	300	$M_{45}N_{23}N_{45}$	292-301
268	260*	265	262	$M_{45}N_1N_{45}$	255-261
80		78*	78	$N_1N_{45}N_{45}$	78,6
45		45*	45	$N_2N_{45}N_{45}$	46
35		40,4		$N_3N_{45}N_{45}$	39
25		26	25	$N_1N_3N_{45}$	23,5
			20,5	$N_1N_2N_{45}$	20,2
		17,3 12,8	17 12	Interprétation § 5.4	

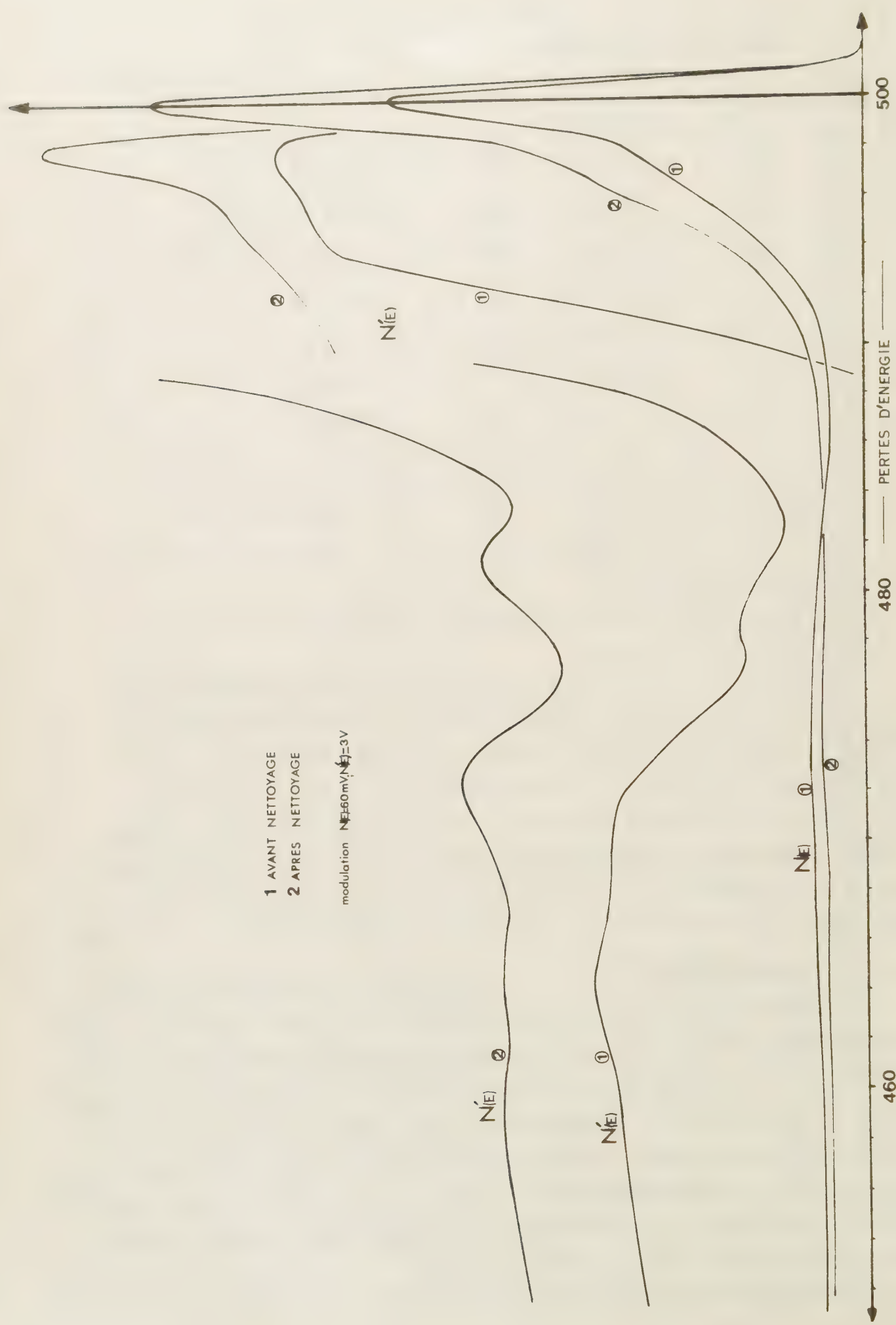
* Valeur lue sur le spectre

On constate une bonne concordance des résultats expérimentaux entre eux et avec les valeurs calculées.

Les "pics" à 12 eV et 17 eV que nous avons observés ne peuvent être interprétés comme des pics Auger, aucune transition ne pouvant correspondre à ces énergies. Seah les a également observés [86] ; nous les étudierons en même temps que le pic secondaire (§ 4). Les pics Auger de l'argent sont beaucoup moins intenses que celui de l'aluminium à 67,5 eV. Ils se prêtent donc moins à l'étude en fonction de l'énergie primaire. Les pics les plus marqués, en particulier celui à 350-355 eV nécessiteraient de plus une énergie primaire élevée pour étudier la section efficace d'ionisation des niveaux M_4, M_5 .

5.3 - PERTES CARACTERISTIQUES

Nous avons observé les pertes caractéristiques de l'argent pour différentes énergies primaires comprises entre 100 et 1 500 eV (Fig. 46) ainsi qu'entre 5 et 60 eV (Fig. 47). Ces spectres font apparaître des pertes à 4 eV, 7.5 eV, 17 eV, 25 eV et 34 eV en bon accord avec ceux de Pattinson et Harris, obtenus en réflexion sur de l'argent évaporé [83] (Tableau). Comme ces auteurs, on remarque que les pertes à 4 eV et 7.5 eV sont noyées dans la descente côté basse énergie du pic élastique lorsque l'énergie primaire devient supérieure à 400 eV. Ces auteurs ont pu séparer ces pics de pertes du pic élastique en utilisant une incidence de 60° par rapport à la normale. (Nous ne pouvons utiliser un tel angle d'incidence avec notre dispositif).



PERTES CARACTERISTIQUES fig:48

Interprétation des pertes caractéristiques observées :

La perte à 4 eV a été étudiée en transmission avec des électrons primaires de plusieurs dizaines de keV [14,15]. L'observation de ce pic en fonction d'un recouvrement de l'échantillon d'un film de carbone semble montrer qu'il résulte de la contribution d'électrons ayant excité un plasmon de surface en perdant une énergie de 3,6 eV et un plasmon de volume à 3,8 eV [87]. Toutefois, Seah [25] observe sur un monocristal d'argent la diffusion angulaire des électrons de basse énergie primaire qui ont subi une perte de 4 eV, et qui sont ensuite diffractés hors du cristal. Il montre, en comparant ses mesures avec les distributions prédites pour différents processus d'excitation, que la perte de 4 eV ne peut être attribuée qu'à un plasmon de surface (électrons 5s). C'est également l'interprétation proposée par Pattinson et Harris [83] qui associent au plasmon de surface à 4 eV un plasmon de volume pour la perte observée à 7,5 eV. Le pic à 25 eV pourrait être dû à l'excitation collective de volume des électrons 4 d et le pic à 17 eV à l'excitation correspondante de surface. Le pic à 34 eV peut résulter d'une transition interbande N_2N_3 . La sensibilité à la propreté de la surface (Fig.48) des pics à 4 eV et à 17 eV, semble en accord avec l'interprétation donnée. En particulier les électrons 5s entrant dans les liaisons avec les impuretés ne peuvent participer aux oscillations collectives.

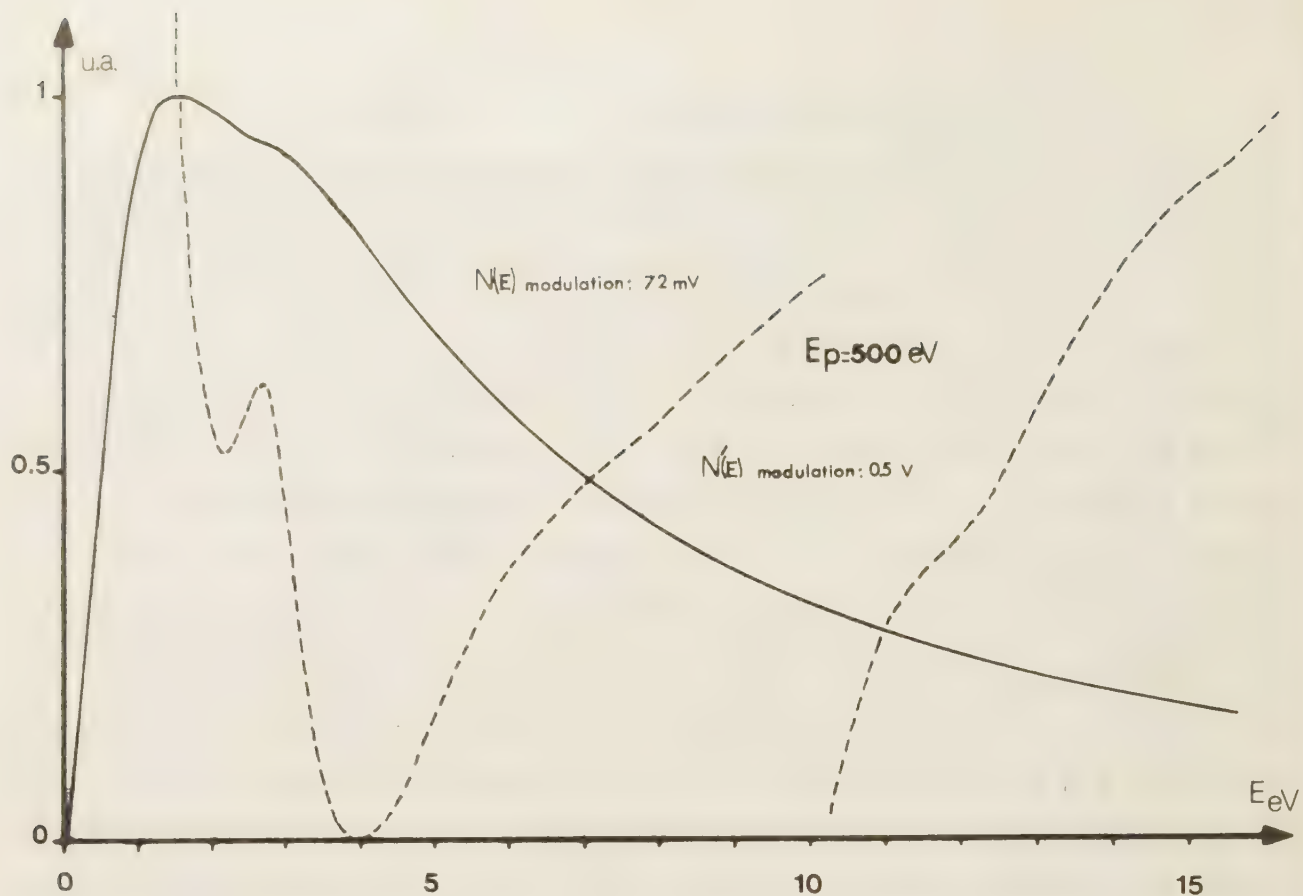
La position en énergie des pics de pertes caractéristiques est indiquée dans le Tableau 5, elle est comparée aux résultats de Pattinson et Harris [83] et aux valeurs des énergies de plasmons calculées dans l'approximation des électrons libres.

Observation expérimentale		Interprétation	Calcul
Pattinson et Harris [83]	Nos résultats		
3.8	4	P.S. 5s	6.3
7.8	7.5	P.V. 5s	8.9
16	17	P.S. 4d	20
25.5	25	P.V. 4d	28
34	34	$N_1 - N_2$	32.6

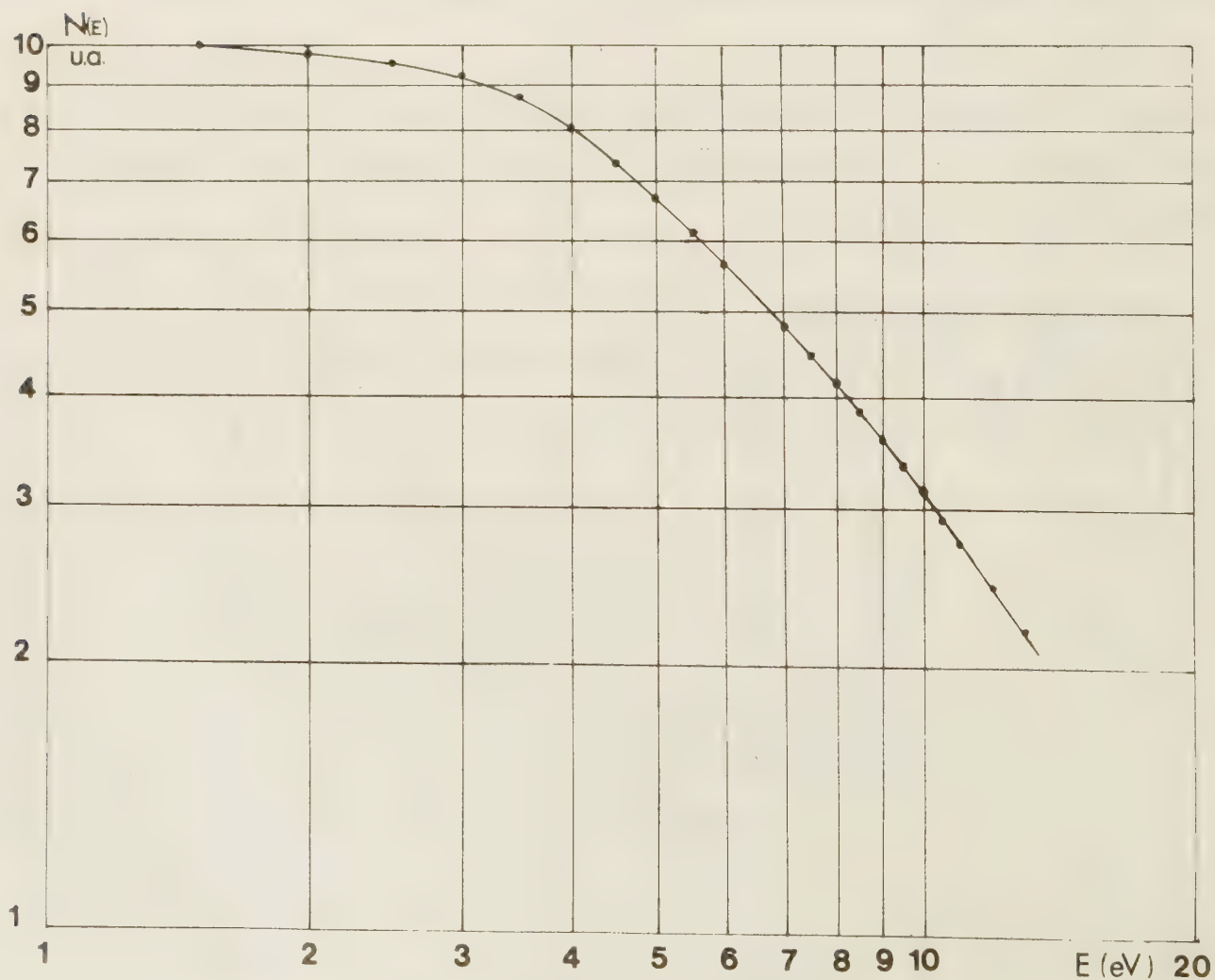
P.S. : Plasmon de Surface

P.V. : Plasmon de Volume

Tableau 5



Pic secondaire et dérivée fig:49



DISTRIBUTION ENERGETIQUE ($E_p = 500$ eV, MODULATION: 72 mV) fig: 50

L'accord entre les valeurs calculées et les observations expérimentales est moins bon que dans le cas de l'aluminium mais l'application du modèle à électrons libres n'est guère appropriée au cas de l'argent.

Les positions des pics de pertes caractéristiques de l'argent que nous avons observées sont également en accord avec les observations faites sur des couches minces en transmission (Daniels, Creuzburg, Wehenkel [15,16,88]). Les énergies employées dans ces expériences (quelques dizaines de keV) permettent de comparer les intensités des pics observés avec la fonction $-I_m(\frac{1}{\epsilon})$, elle-même déterminée à partir de mesures optiques effectuées dans cette gamme d'énergie. L'étude des pertes caractéristiques en fonction de l'énergie primaire (Fig.47) montre que les pics à 4 eV et 7,5 eV apparaissent pratiquement pour la même énergie primaire (environ 20 eV). Leur intensité à faible énergie est de l'ordre de celle des pics de plasmons de l'aluminium. Contrairement à l'aluminium, l'argent ne présente pas, pour des énergies primaires plus élevées, de succession de pics correspondant à des pertes multiples (Fig. 46).

5.4 - DISTRIBUTIONS ENERGETIQUES

4.1 - Evolution au cours du nettoyage

Sur la Fig.43 le pic secondaire est représenté avant et après nettoyage "in-situ". Le nettoyage a pour effets essentiels d'augmenter la largeur à mi-hauteur et de faire apparaître une structure sur le pic secondaire de l'argent "propre". De même, le zéro de la distribution se déplace vers la gauche (V_{R0} a augmenté de 0,2 eV, schéma 41), ce qui montre que le nettoyage a abaissé le travail de sortie de l'échantillon. En conséquence, le maximum s'est déplacé simultanément vers les basses énergies de 0.3 eV. La structure qui est apparue à 3,2 eV environ sur $N(E)$ est mise en évidence sur la courbe dérivée (Fig.49) et se traduit par deux pics négatifs à 2.2 eV et 4 eV. Cette présence de structures dans la courbe dérivée du pic secondaire de l'argent a été observée par Pattinson et Harris [83] qui notent aussi une structure fine avec un grand nombre de pics et d'allure générale similaire à celle que nous avons observée.

4.2 - Interprétation de la structure dans le pic secondaire

Les interprétations proposées pour expliquer les structures observées dans le pic secondaire de l'aluminium peuvent être passées en revue pour tenter d'analyser celles du pic secondaire de l'argent.

a) L'hypothèse selon laquelle des électrons de la bande de valence subiraient des transitions vers des états inoccupés situés au-dessus du niveau du vide peut être avancée. Cooper et Al [99] ont calculé le diagramme de bande d'énergie de l'argent et ont noté sur leurs résultats que la bande sp traverse le niveau du vide. Des transitions directes à partir des points de haute symétrie de la zone de Brillouin peuvent donc se produire vers des états situés au-dessus du niveau du vide. Le grand nombre de transitions possibles ne permet pas cependant, sans information supplémentaire, de tester la validité de cette hypothèse.

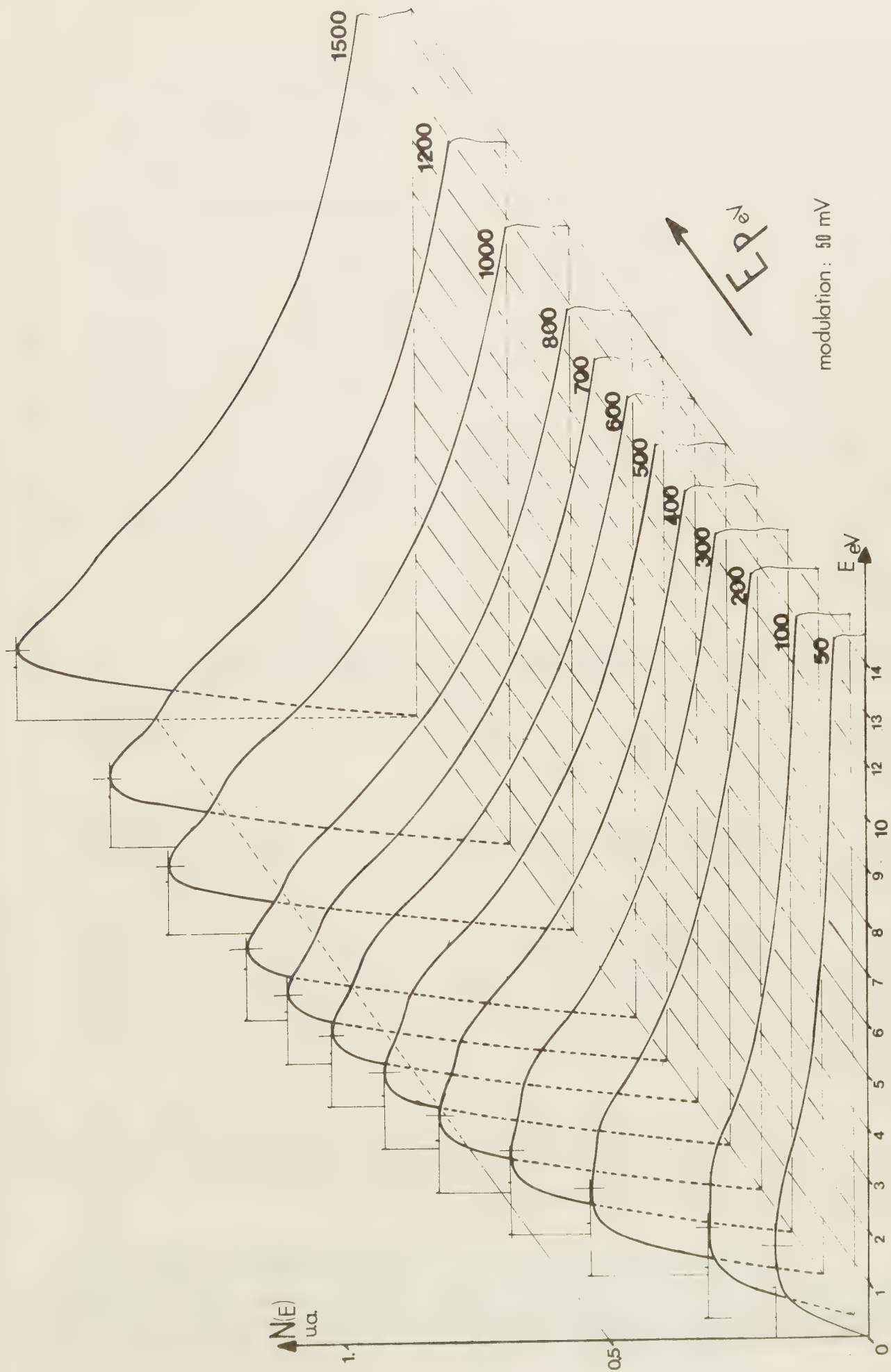
b) La deuxième interprétation invoquée pour l'aluminium donnait pour origine aux structures observées des ruptures de pente à des énergies $\hbar\omega_p - \phi$ et $\hbar\omega_s - \phi$ dues à la perte d'un mode de désexcitation possible pour les électrons lorsque leur énergie devient inférieure à celle d'un plasmon. Dans le cas de l'argent, on observe dans le spectre de pertes caractéristiques deux pics importants (Fig. 47) à 4 eV et 7,5 eV. Compte tenu du travail de sortie de l'argent $\phi \approx 4$ eV seule la rupture de pente à $7,5 - 4 = 3,5$ eV est susceptible d'apparaître, prévision en bon accord avec l'observation. Cependant, comme pour l'aluminium, on remarque dans les spectres de pertes caractéristiques à basse énergie primaire, que pour les énergies inférieures à 20 eV les électrons sont peu susceptibles de subir des pertes discrètes d'énergie de 4 eV ou 7,5 eV (Fig.47) Un seuil aussi marqué dans $N(E)$ ne se justifie pas lorsque l'électron peut ($E > \hbar\omega_p$) ou ne peut pas ($E < \hbar\omega_p$) exciter un plasmon. Si on trace le pic secondaire en échelle Log Log, les parties de courbes de puissance sont moins marquées que dans le cas de l'aluminium (Fig. 49).

c) Les remarques sur la troisième interprétation sont les mêmes pour l'argent que pour l'aluminium.

d) Un électron de conduction peut acquérir l'énergie $\hbar\omega$ cédée par un plasmon qui se désexcite et être émis hors du solide. La structure observée résulterait de la discontinuité de la densité d'état au niveau de Fermi et se situerait comme pour b) à $\hbar\omega - \phi$

Pour l'argent, les deux pertes caractéristiques importantes observées à 4 eV et 7,5 eV peuvent être attribuées respectivement à un plasmon de surface et un plasmon de volume.

Le travail de sortie de l'argent étant de 4 eV environ, on ne peut observer qu'un seul pic à $7,5 - 4 = 3,5$ eV, car les électrons de conduction gagnant l'énergie d'un plasmon de surface n'ont pas une énergie suffisante pour être émis.



PIC SECONDAIRE EN FONCTION DE L'ENERGIE PRIMAIRE fig.51

Le pic observé à 3,2 eV sur $N(E)$ a donc une position en accord avec cette interprétation d'amortissement de plasmon. Seah [86] n'observe pas de pic à 3,2 eV mais deux autres situés à plus haute énergie l'un à 12,8 eV et l'autre à 17,3 eV.

Ces deux derniers pics apparaissent comme des ondulations de faible amplitude sur notre courbe $\frac{dN(E)}{dE}$ à $E_p = 500$ eV (Fig. 45). Toutefois, ces pics et surtout celui à 12 eV sont plus marqués sur la courbe $N(E)$ à des énergies primaires de l'ordre de 50 eV (Fig. 47) comparables à celles employées par cet auteur. Seah donne pour origine aux pics à 12,8 eV et 17,3 eV l'amortissement d'états de surface excités. Ces pics pourraient résulter du même processus que celui indiqué pour le pic à 3,2 eV. Le pic à 12 eV dans le pic secondaire pourrait résulter de l'amortissement du plasmon de surface observé à 17 eV dans les pertes caractéristiques. Le pic à 17 eV dans le pic secondaire pourrait résulter de l'amortissement du plasmon de volume qui apparaît à 25,5 eV dans le spectre de pertes caractéristiques. La correspondance en énergie est cependant moins bonne dans ce dernier cas.

4.2 - Etude du pic secondaire en fonction de l'énergie primaire

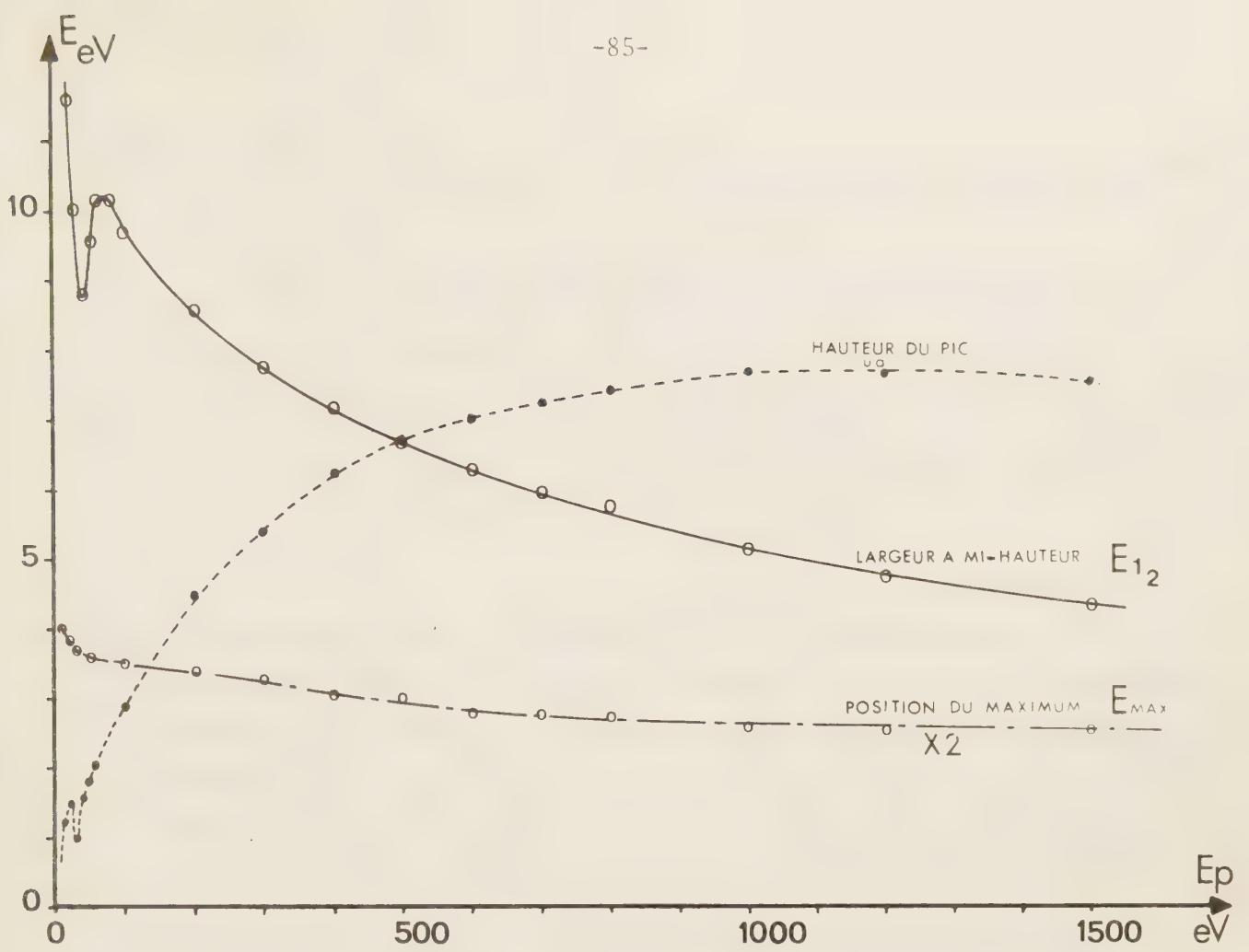
Le pic secondaire a été obtenu pour des énergies primaires comprises entre 50 eV et 1 500 eV (Fig. 51) et à basse énergie de 5 eV à 60 eV en même temps que les pertes caractéristiques (Fig. 47).

Sur la Fig. 52 nous avons reporté la largeur à mi-hauteur, la position du maximum et la hauteur du pic secondaire en fonction de l'énergie primaire.

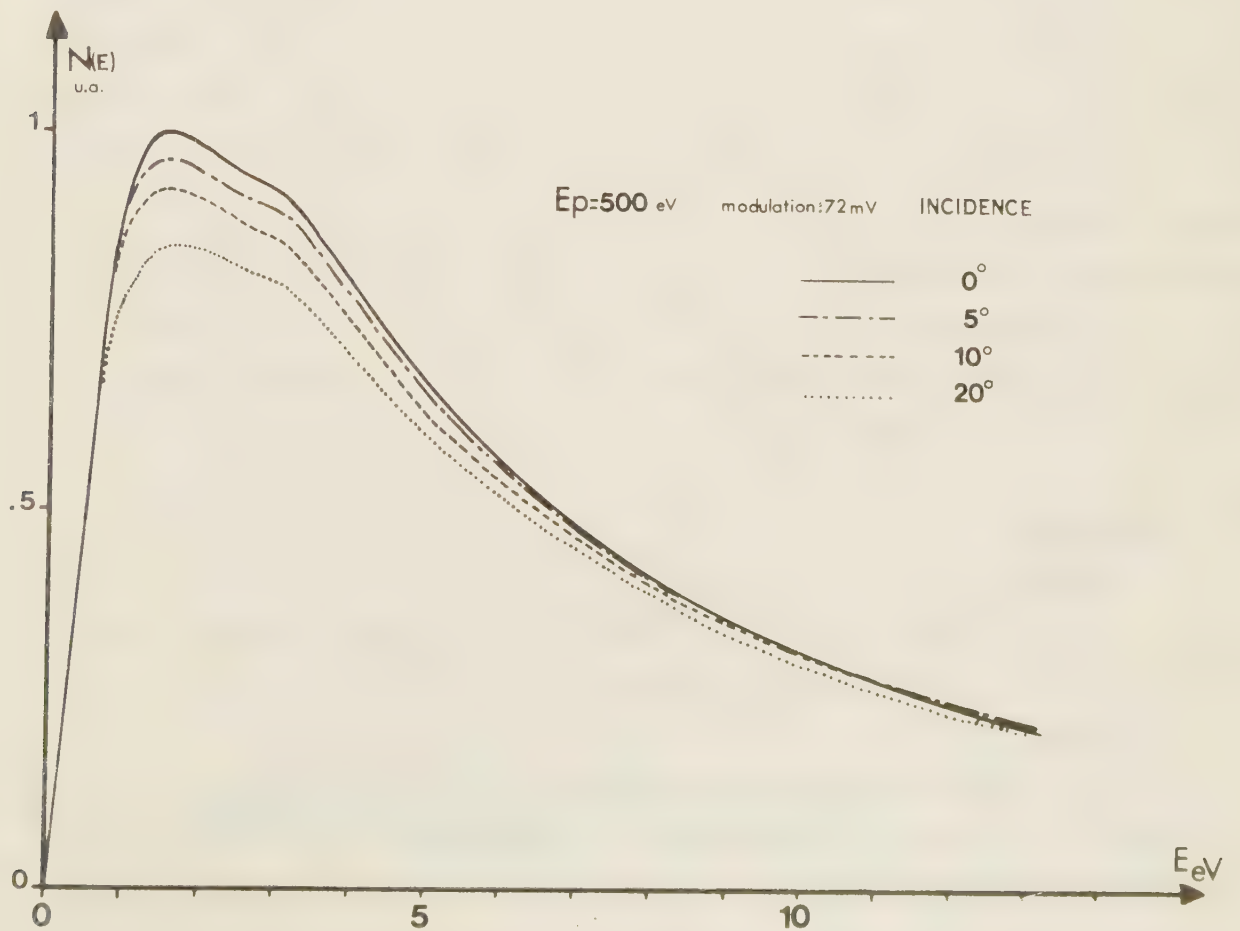
La largeur à mi-hauteur décroît de façon monotone de 8 eV à 5,2 eV lorsque l'énergie primaire croît de 75 à 1 500 eV, et présente un minimum entre 20 et 60 eV. La brusque remontée de la courbe à partir de 50 eV pourrait être due à la forte participation du pic à 3,2 eV dans le pic secondaire à partir de ces énergies (Fig. 47)

La position du maximum varie peu avec l'énergie primaire (moins de 1 eV), la valeur de E_{max} décroît lorsque l'énergie primaire augmente, le maximum se déplace donc vers les faibles énergies.

La structure à 3,2 eV, observée dans le pic secondaire, apparaît lorsque l'énergie primaire devient supérieure à 20 eV en même temps qu'apparaissent les pics de pertes caractéristiques (Fig. 47). Cette structure évolue avec



CARACTERISTIQUES DU PIC SECONDAIRE EN FONCTION DE L'ENERGIE PRIMAIRE fig:52



PIC SECONDAIRE EN FONCTION DE L'INCIDENCE fig:53

l'énergie primaire et semble moins marquée à forte énergie. Cependant, l'évolution du reste du pic secondaire masque le comportement de la structure.

4.3 - Etude du pic secondaire en fonction de l'angle d'incidence

Nous avons tracé le pic secondaire à une énergie primaire de 500 eV pour 4 angles d'incidence 0° , 5° , 10° , 20° (Fig. 53). Le pic secondaire diminue d'intensité lorsque l'angle d'incidence augmente. La structure ne subit pas de variation marquée, des angles d'incidence plus grand seraient nécessaires.

4.4 - Conclusion

Les interprétations possibles proposées pour expliquer la présence de la structure fine dans le pic secondaire de l'aluminium peuvent être reprises pour expliquer le pic observé à 3,2 eV dans le pic secondaire de l'argent. La corrélation entre le spectre de pertes caractéristiques et le pic secondaire existe pour les deux métaux. Dans le cas de l'argent, on peut même étendre la correspondance aux pics observés à 12 eV et 17 eV dans le pic secondaire.

Il existe peu de résultats expérimentaux récents sur le pic vrai secondaire de l'argent. Le pic observé par Bronshtein [3] pour une énergie primaire de 2 keV et pour deux angles d'incidence 0° et 87° n'est donné, comme pour l'aluminium, qu'en dessous de 5 eV et il n'est pas possible de faire des comparaisons vue la faible précision de la figure représentée. Seah n'observe pas comme nous l'avons déjà dit de pic à 3,2 eV mais observe ceux de 12,8 eV et 17,3 eV. Cet auteur a fait ses mesures en ultra-vide sur des couches évaporées. La sensibilité du pic à 3,2 eV aux conditions de surface (Fig 48) explique peut être pourquoi il n'a pu l'observer ; ainsi que l'étroitesse de ses pics secondaires ($E_{1/2} = 3,4$ eV à 30 eV et à 300 eV). Son analyse avec un faible angle solide de collection ($6^\circ \times 6^\circ$) peut également être la cause des différences observées.

5.5 - RENDEMENTS

5.1 - Mesures

Les rendements σ et η de l'argent ont été mesurés suivant la même méthode que celle employée pour l'aluminium

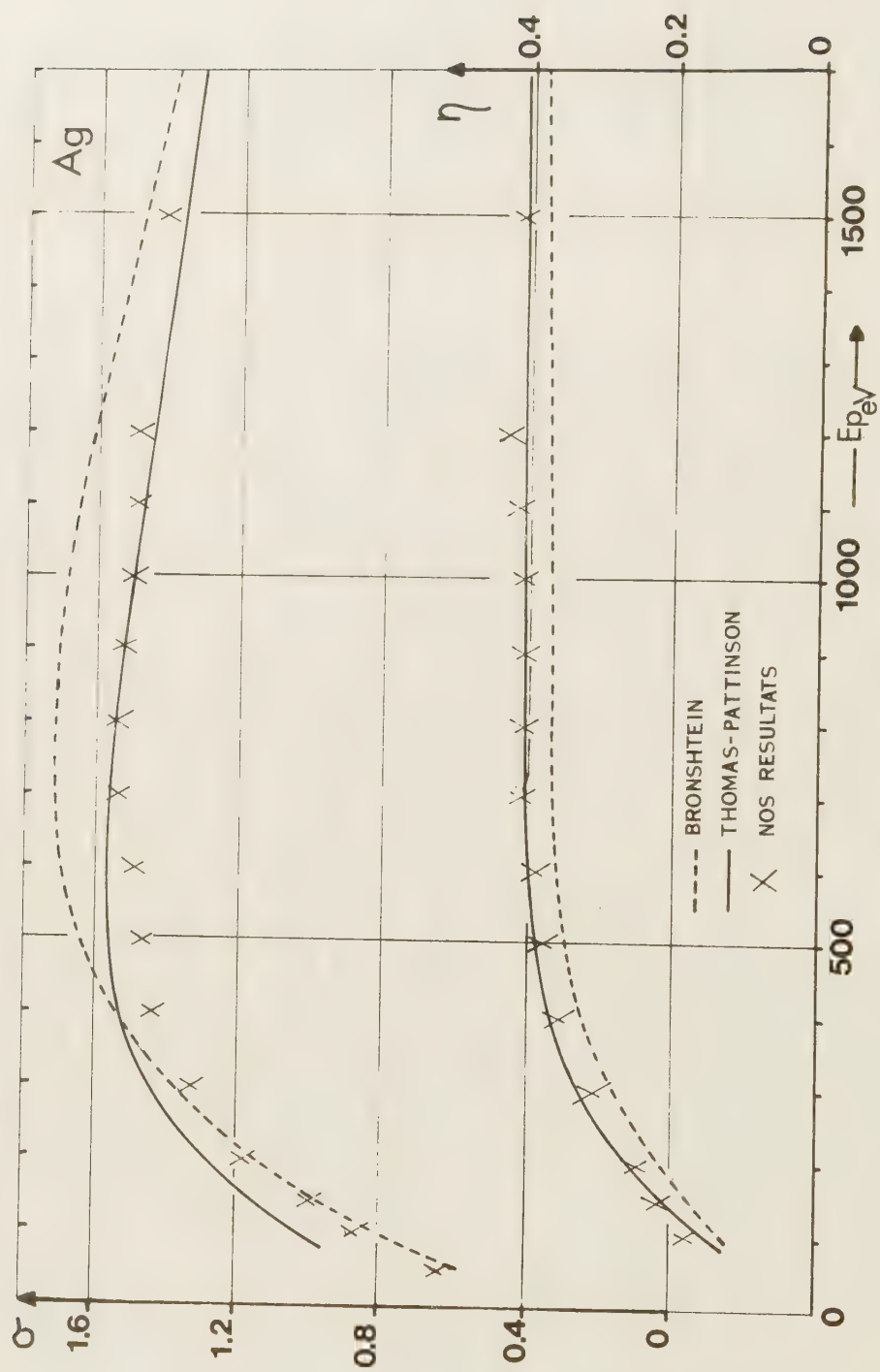
5.2 - Résultats

Les valeurs mesurées des différents courants permettant de déterminer le rendement σ , et avec la transparence τ le rendement η , sont indiquées dans le Tableau 6 . Les courbes σ et η , en fonction de l'énergie primaire, sont

E_p (ev)	50	100	150	200	300	400	500	600	700	800	900	1 000	1 100	1 200	1 500
i_c (nA)	290	100	-445	-160	-290	-365	-405	-435	-465	-460	-450	-450	-435	-430	-375
i_s (nA)	550	750	900	1000	1130	1 200	1 250	1 300	1 300	1 300	1 300	1 300	1 300	1 290	1 250
i_p (nA)	840	850	855	840	840	835	845	865	835	840	850	850	865	860	875
i_1 (nA)		395	470	550	620	650	630	640	640	590	620	600	580	570	550
i_2 (nA)		160	190	250	290	285	270	280	280	260	270	280	260	260	255
i'_s (nA)		45	55	66	82,5	92	98	102	107	110	112	115	120	122	128
τ		0,29	0,29	0,31	0,32	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,32	0,31	0,30	0,33
σ	0,65	0,88	1,05	1,19	1,34	1,44	1,47	1,50	1,56	1,55	1,53	1,52	1,50	1,50	1,43
η	-	0,18	0,22	0,25	0,31	0,36	0,38	0,39	0,43	0,43	0,43	0,42	0,45	0,47	0,44

Courants mesurés pour la détermination de σ et η de l'argent

Tableau 6



RENDEMENTS σ, η fig:54

représentées sur la Fig. 54. Nous avons également figuré les résultats expérimentaux de Bronshtein [3] et ceux de Thomas et Pattinson [9]. On constate que nos résultats sont plus proches de ceux de Thomas et Pattinson. En particulier pour η il y a une très bonne concordance entre nos résultats et ceux de Thomas et Pattinson, la courbe de Bronshtein est décalée vers le bas. Nos résultats sur σ sont proches de ceux de Thomas-Pattinson au-dessus de cette énergie primaire. La valeur du maximum de σ , donnée par Bronshtein est supérieure (1,7) à celle obtenue par Thomas-Pattinson et par nous (inférieure à 1,6). Les courbes théoriques obtenues par le modèle de simulation, sont en bon accord avec ces résultats expérimentaux.

Les mêmes remarques que dans le cas de l'aluminium peuvent être faites en ce qui concerne les techniques expérimentales, les dispositifs d'analyse et la nature de la surface.

CONCLUSION

L'utilisation d'un analyseur à champ retardateur à quatre grilles peut entraîner des perturbations dans les mesures d'émission électronique secondaire [52]. Nous avons pu réduire ces effets perturbateurs, essentiellement dû à l'émission tertiaire des grilles de l'analyseur, en recouvrant ces grilles d'un dépôt "laineux" de carbone contrôlé au microscope à balayage. L'obtention du pic des "vrais secondaires" a ainsi été facilitée.

Les spectres Auger, étudiés au cours du nettoyage progressif "in-situ" des échantillons d'aluminium et d'argent, nous ont permis de mettre en évidence la sensibilité des pics des vrais secondaires aux conditions de surface (oxydation, présence d'impuretés, importance du recuit après bombardement ionique).

Le contrôle de la "propreté" de la surface par Spectroscopie Auger apparaît comme indispensable pour l'obtention de distributions énergétiques caractéristiques d'un élément donné. L'obtention de surfaces "propres" nous a permis d'observer, dans les pics des vrais secondaires de l'aluminium et de l'argent, des structures fines déjà signalées sur la dérivée par quelques auteurs dans le cas de l'aluminium.

Nos observations du pic secondaire de l'aluminium faites simultanément à celles des pertes caractéristiques montrent une forte corrélation entre les structures dans le pic secondaire et les pics de perte d'énergie par excitation de plasmon. Les deux structures dans le pic secondaire semblent donc être dues à des électrons émis par amortissement des plasmons de surface et de volume. Ces électrons d'énergie voisine du niveau de Fermi avant éjection, proviennent vraisemblablement de la bande de conduction. Notre étude de l'argent confirme cette interprétation : il n'existe qu'une seule structure dans le pic des vrais secondaires, sa position en énergie correspond à des électrons de conduction émis par amortissement de plasmons de volume. L'énergie du plasmon de surface dans l'argent n'est pas suffisante pour que des électrons de conduction puissent être émis lors de son amortissement.

Les résultats obtenus sur les rendements de l'aluminium et de l'argent sont en assez bon accord avec les observations récentes effectuées dans de bonnes conditions de propreté de surface (évaporation sous ultra-vide). L'étude d'autres éléments tels que l'or et le perfectionnement du système d'analyse (angle de collection voisin de 2π , analyse angulaire) va nous permettre d'étendre le champ de nos investigations et compléter les renseignements qu'apporte l'émission électronique secondaire.

B I B L I O G R A P H I E

- |1| I.M. BRONSHTEIN, R.B. SEGAL
Fiz. Tverd. Tela 1 (1969) 1 489.
- |2| N. KANTER
Phys. Rev. 121 (1961) 681.
- |3| I.M. BRONSHTEIN, B.S. FRAJMAN
Emission Electronique Secondaire
Editions "Naouka" Moscou.1969.
- |4| G.F. DIONNE
J. App. Phys. 46, 8 (1975) 3 347.
- |5| V.E. HENRICH, J.C.C. FAN.
J. App. Phys. 45, 12 (1974) 5 484.
- |6| K. GOTO, K. ISHIKAWA
J. App. Phys. 44, 1 (1973) 132.
- |7| V.E. HENRICH
Surf. Sc 49 (1975) 675.
- |8| J.C. NOIRAY, R. BINDI, H. LANTERI, F. MARTIN et J. BORGNINO
Thin Solid Films 23 (1974) 63.
- |9| S. THOMAS, E.D. PATTINSON
J. Phys. D : Appl. Phys. 3 (1970) 349.
- |10| H. JAHRREIS, W. OPPEL
J. of Vacuum Sc. and Technol. 9. 1, (1971) 173.
- |11| H.J. FITTING
Phys. Stat. Sol. (a) 26 (1974) 25
- |12| I.M. BRONSHTEIN, B.S. KARASIK, I.L. KRAINSKII, I.I. KHINICH
Sov. Phys. Solid State 16, 11 (1975) 2 248.
- |13| E.A. STERN, R.A. FERRELL
Phys. Rev. 120, 1, (1960) 130.
- |14| H. RAETHER
Springer Tracts in Modern Physics (1965) 85.
- |15| J. DANIELS, C.V. FESTENBERG, H. RAETHER, K. ZEPPENFELD
Springer Tracts in Modern Physics (1970) 78.
- |16| M. CREUZBURG
Zeits. f. Phys. 196 (1966) 433.
- |17| J.L. ROBINS, J.B. SWAN
Proc. Phys. Soc. LXXVI 6 (1960) 857.

- [18] J. THIRLWELL
J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) 2,1 (1968) 979.
- [19] N.H. WEBER, M.B. WEBB
Phys. Rev. 177, 3 (1969) 1 103.
- [20] J. LECANTE, D.A. DEGRAS
J. de Physique Coll. C1 Supp. n° 4 31 (1970) C1
- [21] C.J. POWELL and J.B. SWAN
Phys. Rev. 118, 3 (1960) 640.
- [22] L.H. JENKINS and M.F. CHUNG
Surf. Sc. 28 (1971) 409.
- [23] A.Y. MITYAGIN, V.P. ORLOV, N.Y. CHEREVATSKII
Sov. Phys. Solid State 13, 7 (1972) 1 815.
- [24] G. ALLIE, E. BLANC, D. DUFAYARD
Surf. Sc. 43 (1974) 545.
- [25] M.P. SEAH
Surf. Sc. 24 (1971) 357.
- [26] A. BACCHI, C.B. DUKE, P.J. FEIBELMAN, J.O. PORTEUS
Phys. Rev. Lett. 27, 15, (1971) 998.
- [27] B. HEIMANN, J. HOLZL
Phys. Rev. Lett 26, 25 (1971) 1 573.
- [28] E.M. BAROODY
Phys. Rev. 93 (1954) 981.
- [29] M. CAILLER
Thèse de Doctorat d'Etat, Nantes (1969).
- [30] P.A. WOLFF
Phys. Rev. 95 (1957) 56
- [31] H. PUFF
Phys. St. Sol. 4 (1964) 125.
- [32] G. F. AMELIO
J. Vac. Sc. Tech. 7 (1970) 593.
- [33] A.J. BENNET, L. ROTH
Phys. Rev. 5-11 (1972) 4 309
- [34] J.P. GANACHAUD, M. CAILLER
J. de Phys. 34 (1973) 91.
- [35] J.P. GANACHAUD, M. CAILLER
C. R. Acad. Sc. T 276 (1973) 54 B
- [36] J.P. GANACHAUD, M. CAILLER
Second Colloque de Physique et Chimie des Surfaces, Brest (1975) 3
- [37] J. MIGNOT, Thèse, Nantes (1974).-

- |38| P. AUGER
C. R. Acad. des Sciences (Paris) 177 (1923) 169.
- |39| C.C. CHANG
Surf. Sc. 25 (1971) 53.
- |40| L.H. JENKINS, M.F. CHUNG
Surf. Science 24 (1971) 129.
- |41| H. LOFGREN, L. WALLDEN
Sol. State Commun. 12 (1973) 19
- |42| L. HEDIN, S. LUNQUIST
Solid State Physics 23 (1969) 1
- |43| J.A.D. MATTEW, C.M.K. WATTS
Phys. Lett. 37 A 3 (1971) 239.
- |44| M. GRYSINSKI
Phys. Rev. 138, A.305, A.322, A. 336 (1965).
- |45| E. BAUER
Vacuum 22, 11, (1972) 539.
- |46| P.W. PALMBERG, T.N. RHODIN
J. App. Phys. 39 (1968) 2 425.
- |47| L.A. HARRIS
J. App. Phys. 39 (1968) 1 419.
- |48| P.W. PALMBERG, G.K. BOHN, J.C. TRACY
App. Phys. Lett 15 (1969) 254.
- |49| H.E. BISHOP, J.C. RIVIERE
J. of. App. Phys. 40, 4 (1969) 1 740.
- |50| M.P. SEAH
Surf. Sc. 32 (1972) 703.
- |51| T.E. GALLON
Surf. Sc. (1969) 486.
- |52| J. PILLON
Thèse, Nantes (1974).
- |53| H. BRUINING
Physics and Applications of S.E.E., Pergamon Press Londres (1954).
- |54| V.A. FOMICHEV
Sov. Phys. Sol. State. 8, 10 (1967) 2 312.
- |55| D.T. QUINTO, W.D. ROBERTSON
Surf. Sc. 27 (1971) 645.
- |56| M. SULEMAN, E.B. PATTINSON
J. Phys. F: Met. Phys. 1 (1971) 221.
- |57| B.D. POWELL, D.P. WOODRUFF
Surf. Sc. 33 (1972) 437.

- |58| H. GUENNOU
Surf. Sc. 41 (1974) 547.
- |59| L.H. JENKINS, M.F. CHUNG
Surf. Sc. 33 (1972) 271.
- |60| E.N. SICKAFUS
Surf. Sc. 36 (1973) 472.
- |61| C.M.K. WATTS
J. Phys. F. (Metal Phys.) 2 (1972) 574.
- |62| M.F. HANSON, E.T. ARAKAWA
Z. Phys. 251 (1972) 271.
- |63| C. SENEMAUD, C. HAGUE
J. Phys. C4 Supp^{nt} 32, 10, (1971) 193.
- |64| J.J. MELLES, L.E. DAVIS, L.L. LEVENSON
Phys. Rev. B. 9, 11 (1974) 4618.
- |65| L.H. JENKINS, D.M. ZEHNER, M.F. CHUNG
Surf. Sc. 38 (1973) 327.
- |66| K. GOTO, K. ISHIKAWA
Surf. Sc. 47 (1975) 477.
- |67| G. ALLIE
Thèse de Doctorat d'Etat, Grenoble (1975).
- |68| P.W. PALMBERG
J. of App. Phys. 38, 5 (1967).
- |69| E.E. HUBER, C.T. KIRK
Surf. Sc. 5 (1966) 447.
- |70| V.E. HENRICH
Phys. Rev. B. 7, 8 (1973) 3512.
- |71| H. GUENNOU
Thèse (1973), Paris VI.
- |72| C. SENEMAUD, M.T. LIMA
Int. Symp. XRAY Spectra and elect. Struct of Matter, Munich (1972).
- |73| J.W.D. CONNOLY
Int. Journal of Quantum Chemistry 3, 5 (1970) 807.
- |74| R.F. WILLIS, B. FEUER BACHER, B. FITTON
Phys. Lett. 34 A n°4 (1971) 231.
- |75| M.S. HAQUE
Phil. Doct. Thesis Iowa State University (1972).
- |76| J.G. ENDRIZ, W.E. SPICER
Phys. Rev. B. 4, 12 (1971) 4159.
- |77| W. STEINMAN, M. SKIBOWSKI
Phys. Rev. Lett. 6, 12 (1966) 989.

- | 78| N.H. OMEL'YANOVSKAYA, S.Y. LEBEDEV
Soc. Phys. Sol. State 15, 9 (1974) 1848.
- | 79| C.N. VON KOCH
Phys. Rev. Lett. 25, 12 (1970) 792.
- | 80| EVERHART
Communication Privée.
- | 81| C. RICHARD
Thèse Nice (1974).
- | 82| C. COROTTE, P. DUCROS, A. MASCALL
C. R. Acad. Sc. Paris 267 (1968) 507.
- | 83| E.B. PATTINSON, P.R. HARRIS
J. Phys. D : App. Phys. 5 (1972) 259.
- | 84| J.A. BEARDEN, A.F. BURR
Revof Mod. Phys. 39, 1 (1967) 125.
- | 85| E. BOURSEY, E. COQUET, P. VERNIER
C. R. Acad. Sc. Paris 164 (1967) 1975.
- | 86| M.P. SEAH
Surf. Sc. 17 (1969) 132.
- | 87| H. RAETHER
J. Phys. Call. C1 Supp^{nt} n°4, 31 (1970) C1.
- | 88| C. WEHENKEL
Journal de Physique 36 (1975) 199.
- | 89| B.R. COOPER, E.L. KREIGER, B. SEGALL
Phys. Rev. B4 (1971) 1734.

